М. Б. АЛЬТМАН

МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

М. Б. АЛЬТМАН

МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
Москва 1972

УДК 669.715

Металлургия литейных алюминиевых сплавов. Альтман М. Б. Изд-во «Металлургия», 1972, с. 152.

Показана связь между строением жидких и структурой твердых алюминиевых сплавов и влияние структуры на их свойства. Рассмотрены физико-химические и термодинамические процессы, лежащие в основе приготовления и обработки сплавов. Приведены данные о защите и рафинировании сплавов, описаны методы рафинирования. Даны рекомендации по организации металлургического процесса плавки и обработки жидкого металла.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников, может быть полезна студентам металлургической и технологической специальностей высших и средних учебных заведений.

Илл. 21. Табл. 47. Библ. 32 назв.

АЛЬТМАН Мориц Борисович

МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Редактор издательства *О. М. Камаева*
Технический редактор *В. А. Лыкова*
Обложка художника *В. З. Казакевича*

Сдано в производство 7/X-1971 г. Подписано в печать 29/III-1972 г.
Бумага типографская № 2,84×108¹/₃₂ 2,38 бум. л. 7,98 печ. л. (усл.)
Уч.-изд. л. 7,86. Заказ 1179. Изд. № 2142 Т-05960 Тираж 3600 экз.
Цена 40 коп.

Издательство «Металлургия», Москва, 119034,
2-й Обыденский пер., 14
Владимирская типография Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Владимир, ул. Победы д. 18-б.

3—10—3
42—72

Инв. № 61327
завод „Радиоприбор"

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие 5

I. Печи для плавки алюминиевых сплавов (сравнительная оценка) 7
Отражательные печи 8
Индукционные печи 9
Электропечи сопротивления 16
Тигельные печи с газовым, нефтяным или электрическим обогревом 20

II. Физико-химические процессы, происходящие при плавке алюминиевых сплавов 23
Взаимодействие с газами 23
Неметаллические включения в алюминиевых сплавах 28

III. Факторы, влияющие на образование неметаллических включений в алюминиевых сплавах 36
Влияние чистоты исходных материалов 36
Влияние некоторых легирующих компонентов . . . 40
Влияние условий хранения 44
Влияние печных агрегатов 45
Влияние температуры, продолжительности нахождения расплава в печи, влажности атмосферы и инструмента 49
Влияние размеров шихты 51
Влияние модифицирования 52
Влияние материала формы 54

IV. Защита расплава 56
Защитное легирование 56
Флюсы 58

V. Физико-химические свойства флюсов 75
Растворимость окиси алюминия 75
Смачивание флюсами окиси алюминия 77
Влияние флюсов на слияние корольков сплавов . . . 78
Смачивание сплавами окиси алюминия 80
Влияние флюсов на смачивание алюминиевыми сплавами окиси алюминия 81
Адсорбционная способность флюсов 83

VI. Рафинирование 87
Взаимодействие сплавов с газами и солями при адсорбционном рафинировании 88
Рафинирование инертными газами 93
Рафинирование хлором 93
Рафинирование хлористыми солями 94
Воздействие на расплав неадсорбционных методов рафинирования 95
Действие на расплав ультразвука 96
Действие на расплав постоянного электрического тока 99
Действие на расплав вакуума 102
Рафинирование ультразвуковыми колебаниями . . . 104

Стр.

Рафинирование в вакууме 105
Фильтрация 107
Кристаллизация под давлением 108
Сравнение методов рафинирования 110

VII. Модифицирование 114
Теория переохлаждения 116
Адсорбционно-коллоидная теория 117
Модифицирование металлическим натрием 121
Модифицирование солями 122
Модифицирование фосфором 126
Влияние условий кристаллизации и природы элементов на модифицирование 126

VIII. Шихтовые материалы и проведение плавки 137
Лигатуры 138
Сплавы 144

ПРЕДИСЛОВИЕ

Снижение трудоемкости и стоимости изготовления металлических деталей и узлов конструкций является одной из важных проблем. Эта проблема в значительной степени может быть решена путем широкого применения литых деталей взамен деталей из деформированных полуфабрикатов.

Известно, что прочность литых деталей, в том числе из алюминиевых сплавов, существенно зависит от способа плавки и обработки расплава. Металлы и сплавы в процессе плавления и литья находятся в контакте с воздухом, газами печной атмосферы, футеровкой печей, стенками формы. В результате образуются неметаллические включения, снижающие свойства отливок. Большое значение имеет и структура отливок, их зернистость.

Поэтому с целью придания необходимых свойств алюминиевые сплавы перед разливкой подвергают специальной обработке (рафинированию, модифицированию и т. д.). Такая обработка оказывает большое влияние на качество расплавов, а следовательно, и отливок.

Книга посвящена металлургии литейных алюминиевых сплавов. В ней кратко описаны печи для плавки, показан механизм взаимодействия алюминиевых сплавов с окружающей средой, приведена классификация методов рафинирования сплавов от неметаллических включений, построенная на основании представлений об образовании из водорода и частиц окиси алюминия электростатических комплексов, изложены методы рафинирования и результаты их сравнительного исследования. Раздел книги посвящен флюсам. Здесь собран материал по изучению физико-химических свойств солевых систем, разработке флюсов и роли их в металлургии алюминиевых сплавов.

Большое внимание уделено методам модифицирования и некоторым основным положениям проведения плавки литейных алюминиевых сплавов.

Проблема модифицирования начинает играть все большую роль по мере перехода на литье из высокопрочных гетерогенных сплавов, в связи с низкой пластичностью таких сплавов. Известно, что модифицирование, получение мелкозернистой структуры в отливках — путь улучшения пластических свойств литых материалов.

Поскольку на размеры кристаллов в отливке наряду с прочими факторами влияет разность между значениями свободной энергии системы в твердом и жидком состояниях процесс модифицирования рассматривается с точки зрения регулирования термодинамического состояния этой системы при переходе из жидкого в твердое. Получение мелкозернистой структуры зависит также от природы взаимодействия между составными частями сплавов и модификаторами. Основные положения ведения плавки предусматривают порядок и последовательность введения в печь, в процессе плавки, частей шихты, с целью обеспечения получения заданного химического состава сплава и наименьшего угара металла.

Автор будет признателен за замечания и пожелания, которые просит направлять в адрес издательства.

I ПЕЧИ ДЛЯ ПЛАВКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ (СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА)

Для плавки алюминиевых сплавов применяют: печи с газовым и нефтяным обогревом (отражательные), индукционные и электропечи сопротивления.

При высоком сродстве легких сплавов к кислороду большое значение в характеристике плавильных печей имеет удельная площадь зеркала расплава, т. е. отношение площади зеркала ванны к единице массы расплава в печи ($H_{пр}$, $м^2/т$). Известно, что с уменьшением толщины слоя расплава в печи возрастает скорость диффузии газов в расплав. Кроме того, чем больше толщина слоя расплава в печи, тем выше съем металла с единицы производственной площади.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики основных печей для плавки алюминиевых сплавов.

Таблица 1

Удельная площадь и производительность печей для плавки алюминиевых сплавов

Печи	Удельная площадь, $м^2/т$	Съем с единицы площади, $кг/м^2$
Электропечи САН 7-9	2	180
Пламенная газовая емкостью 30 $т$	0,85	300
Индукционные:		
тигельная ИАТ-6	0,5	—
канальные:		
ИАК-6	0,28	510
БК-16	0,24	580

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о больших преимуществах индукционных печей по сравнению с печами ванного типа по удельной площади и по съему металла с единицы площади.

Плавка в индукционных печах, вследствие меньшей удельной площади и большей скорости, сопровождается

меньшей газонасыщенностью расплава, меньшей его окисляемостью и более низкими безвозвратными потерями.

Электрические печи (индукционные и сопротивления) характеризуются меньшей концентрацией водяных паров в печной атмосфере (90—200 *мм вод. ст.*), что соответствует содержанию газа в расплаве в пределах 0,1—0,5 $см^3$ на 100 *г* расплава. Содержание водяных паров в пламенных печах значительно больше и достигает 800—1200 *мм вод. ст.*, вследствие чего содержание газа в расплаве до рафинирования в зависимости от сплава колеблется от 0,3 до 1,0 $см^3$ на 100 *г* расплава.

Наряду с газосодержанием важным фактором оценки качества расплава является наличие твердых неметаллических включений, количество которых при плавке в таких печах также возрастает.

Все это говорит о том, что алюминиевые сплавы для производства особо ответственных деталей целесообразнее плавить в индукционных печах.

Отражательные печи

В существующих конструкциях пламенных отражательных печей с нефтяным или газовым обогревом металл нагревается от непосредственного соприкосновения с пламенем или отходящими горячими газами. Отражательные печи в большинстве случаев имеют большую емкость, доходящую до нескольких десятков тонн [1].

Поскольку нагрев металла в отражательных печах происходит только сверху и, следовательно, для его расплавления необходимо прогреть всю его толщу, ванну печи делают неглубокой, но с большой поверхностью, что вызывает повышенный угар металла. Другой существенный недостаток отражательных печей заключается в трудности получения чистого металла, вследствие соприкосновения расплава с продуктами сгорания топлива.

Существенным недостатком пламенных отражательных печей является также неполное сгорание мазута и выдувание тепла при отрицательном давлении в печи; тепло отходящих газов не используется.

К недостаткам отражательных печей относятся также повышенный расход топлива, местный перегрев расплава. Невозможность тщательного перемешивания распла-

ва затрудняет однородное распределение легирующих компонентов и ухудшает качество рафинирования.

Загрузка шихты в отражательные печи большой емкости механизирована и производится с помощью напольнозавалочной машины. Большинство пламенных отражательных печей работает на жидком топливе, на ряде заводов переходят на газообразное топливо.

Желательный состав печной атмосферы зависит от характера шихты. Для крупной и компактной шихты целесообразно иметь слегка окислительную атмосферу, чтобы избежать насыщения сплава газами. В этом случае образуется прочная окисная пленка, защищающая металл от дальнейшего окисления. В случае переплавки мелкой шихты желательно поддерживать нейтральную атмосферу для уменьшения угара и снижения загрязнения металла окислами.

Атмосфера в плавильном пространстве пламенной отражательной печи зависит от состава топлива и полноты его сгорания. Для предотвращения интенсивного насыщения алюминия водородом необходимо понизить парциальное давление водяного пара в атмосфере печи и всемерно форсировать плавление металла.

При плавке алюминиевых сплавов хорошим топливом является сухой генераторный газ, который может быть получен при газификации высокоуглеродистого топлива без вдувания водяного пара. Такой газ в идеальном случае состоит из окиси углерода (35%) и азота (65%) и сжигается с количеством воздуха, близким к теоретическому. На некоторых заводах газ, применяемый для плавки алюминиевых сплавов, содержит до 30% CO_2, 26% CO, 50% N_2, 13% H_2 с теплосодержанием 1200 *кал/м*^{3}.

Некоторые газогенераторные установки для плавки алюминиевых сплавов дают газ, содержащий: 25—30% CO, 5—10% CO_2, 50—60% N_2, 1—2% H_2.

Индукционные печи

Существует два типа индукционных печей: канальные и тигельные [2].

Канальные индукционные печи

Электрическая схема канальной индукционной печи аналогична схеме трансформатора переменного тока, в котором вторичная обмотка состоит всего лишь из одного

витка. Первичная обмотка представляет собой катушку, отделенную от металла и электрически от него изолированную (рис. 1).

Вторичным витком является расплавленный металл, находящийся в специально устроенном кольцевом канале. Чтобы печь работала, вторичный виток должен быть замкнутым, т. е. заполнен металлом.

Переменный ток в первичной катушке возбуждает вокруг нее переменное магнитное поле, которое в свою очередь индуктирует вторичный ток в кольце жидкого сплава, находящемся в канале печи. Этот вторичный ток, переходящий в тепловую энергию, и служит причиной нагрева и плавления металла.

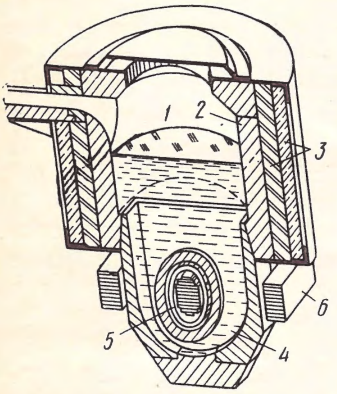

Рис. 1. Разрез индукционной канальной печи для плавки алюминиевых сплавов:

1 — камера; *2* — огнеупорная футеровка; *3* — теплоизоляция; *4* — плавильный канал; *5* — первичная обмотка; *6*— магнитный сердечник

По сравнению с отражательными печами индукционные канальные печи дают более чистый металл. Так, например, по сплаву Д16 средняя загрязненность неметаллическими включениями, по данным А. Н. Кузнецова и Н. А. Сорокина, составляет: в индукционных печах 0,09 $мм^2/см^2$, в пламенной печи с газовым обогревом 0,26 $мм^2/см^2$. Безвозвратные потери при плавке в отражательных печах составляют не менее 1%, а при плавке в индукционных печах: по сплаву Д16 — 0,52% и по сплаву АМг6—0,63%. Еще более заметная разница в количестве безвозвратных потерь получается при переплаве вторичных сплавов и низкосортных отходов. При переплаве отходов в отражательных печах безвозвратные потери могут достигать 6%, в индукционных тигельных — 2%. В отличие от других типов печей в индукционной канальной печи шихта плавится под слоем расплавленного металла.

В крупных литейных цехах металлургических заводов применяют индукционные канальные печи большой ем-

кости (до 6 и даже до 16 *т*) с горизонтальными каналами. Индукционная канальная печь мощностью 750 *квт* обладает емкостью 6 *т* и производительностью 2 *т* сплава в час или 24—28 *т* в сутки. Индукционная канальная печь мощностью 1200 *квт* обладает емкостью 16 *т* и производительностью 3 *т* сплава в час. Удельный расход электроэнергии (при доведении температуры расплава до 800° С) составляет в 6-тонной печи 400—450 *квт·ч* на тонну, а в 16-тонной — 425 *квт·ч* на тонну.

Две внутренние перегородки делят каркас печи на три камеры, две из которых — наружные — являются плавильным пространством печи, третья — трансформаторная— служит для установки трехфазного магнитопровода с индукторами. Подвод тока осуществляется гибкими водоохлаждаемыми кабелями. Мощность печи регулируется путем изменения питающего напряжения на трансформаторе.

Загрузочная и сливная камеры соединены четырьмя каналами прямоугольной формы, расположенными таким образом, что вместе с шахтами образуют замкнутые витки вокруг каждого стержня магнитопровода.

Шихту загружают сверху в загрузочную и сливную камеры вручную или механизированным способом. Загрузочную и сливную камеры закрывают сверху крышками, снабженными механизмом подъема и поворота с ручным управлением.

Слив металла производится через носок путем наклона печи в одну сторону на угол 45°, осуществляемого с помощью гидравлического механизма, состоящего из плунжеров, маслонапорной установки и аппаратуры гидравлического привода. Возможен слив металла с помощью сифона. Циркуляция расплава в каналах обеспечивает непрерывный обмен расплава в ваннах. Средняя стойкость футеровки 12 мес., максимальная — 22 месяца.

Индукционные канальные печи высокопроизводительны, экономичны и обеспечивают высокую чистоту металла и минимальные безвозвратные потери при плавлении по сравнению с печами с мазутным и газовым обогревом.

В литейных цехах машиностроительных заводов практическое применение нашли однофазные индукционные печи мощностью 125 и 250 *квт*. Печь мощностью 125 *квт* обладает емкостью 400 *кг* алюминия и производительностью 200 *кг* в час. Печь мощностью 250 *квт* обладает

емкостью от 900 до 1000 *кг* и производительностью 400—450 *кг* в час. Расход электроэнергии на тонну металла в этих печах составляет 400—500 *квт · ч*.

Индукционные канальные печи для плавки алюминия и его сплавов отличаются формой каналов. Для уменьшения движения металла у зеркала ванны, вызываемого конвекционными потоками, моторным действием электрического поля и сжимающим его действием, в новейших печах отечественной конструкции верхняя часть каналов расширена. В результате уменьшения движения металла у поверхности ванны предотвращается замешивание поверхностных окислов в расплав.

Нагревательные каналы расположены в подовых камнях. Подовые камни в печах для плавки алюминиевых сплавов изготовлены из материалов, содержащих большое количество глинозема. Наилучшим материалом для этой цели является алунд или корунд, состоящие почти целиком из глинозема. Пригодны также материалы с содержанием 80—90% глинозема (корундаль и др.). Чем меньше материал футеровки содержит кремнезема, тем меньше будут зарастать каналы печи в результате реакции его с алюминием и тем дольше будет работать печь.

В печах для плавки алюминиевых сплавов в качестве футеровочных смесей применяют следующие:

1) фарфоровый бой — 56%, часов-ярская глина — 35% и сернокислый барий — 9% и 2) бой шамотных кирпичей — 60%, часов-ярская глина — 35% и бура — 2—3%.

Тигельные индукционные печи

В тигельной индукционной печи нагрев и плавление шихты происходят за счет тепла, выделяемого вторичным током, индуктируемым в материал шихты (при набивных тиглях), и за счет тепла, индуктированного в материал тигля (при железных тиглях).

Индукционные тигельные печи промышленной частоты просты по своей конструкции. Они представляют собой тигель, помещенный в индуктор, питаемый переменным током. После слива каждой плавки тигель можно легко осмотреть и очистить, а затем, если это необходимо, загрузить в него шихту другого по композиции сплава.

Эти печи имеют ряд несомненных преимуществ перед другими печами: при малом зеркале металла и большой скорости нагрева плавка характеризуется малым угаром

(0,5—1%), пониженная газонасыщенность позволяет получить отливки с высокими механическими свойствами, печи имеют более высокую производительность (в 2—3 раза по сравнению с пламенными и в 5—6 раз по сравнению с электропечами сопротивления). Затраты на получение тонны расплава литейных алюминиевых сплавов в индукционных тигельных печах значительно ниже, чем в пламенных отражательных печах.

Хорошо зарекомендовали себя для плавки алюминия и его сплавов печи емкостью 2,5 и 6 *т*. Такие печи снабжены механизированной крышкой, шихту можно загружать как вручную, так и механизированным способом. При непрерывной работе с одним сплавом на дне тигля рекомендуется оставлять определенный переходящий остаток и в него загружать свежую шихту. При переходе с одного сплава на другой сначала загружают крупную шихту, а после ее расплавления — мелкую.

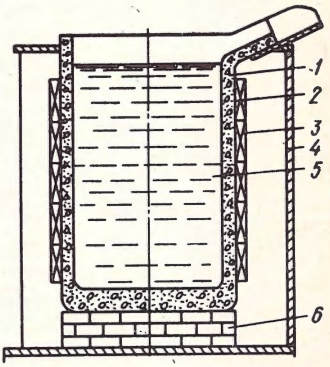

Рис. 2. Разрез индукционной печи ИПА-500 с бетонным тиглем:

1 — бетонный тигель; *2* — слой миканита; *3* — индуктор; *4* — опорная рама; *5* — расплав; *6* — огнеупорная кладка

Расплавленный металл сливается через сливной носок при наклоне печи гидравлическим приводом. Потребляемая мощность печи емкостью 2,5 *т* составляет 800 *квт*, печь емкостью 6 *т* потребляет 1300 *квт*.

Индукционные тигельные печи большой емкости широко применяют для плавки вторичных алюминиевых сплавов.

Индукционные тигельные печи меньшей емкости (до 500 *кг*) применяют для плавки некоторых алюминиевых сплавов (АЛ4, АЛ9 и т. д.) в цехах фасонного литья (рис. 2). Основные характеристики их приведены в табл. 2.

Тигель для индукционных печей отливают из жаропрочного чугуна марки ЖЧСШ5,5-0,1. Приготовление

Таблица 2

Индукционные тигельные печи для фасонного литья

Характеристика	Тип печи		
	ИПА-100	ИПА-250	ИПА-500
Емкость печи, *кг*	100	250	500
Время плавки, *мин*	45	110	110
Производительность, *кг/ч*	—	—	200—250
Мощность, *квт*	75	70	120
Напряжение, *в*	380	380	380
Средний ток сети, *а*	250	270	400
Мощность конденсаторной батареи, *квар*	190	190	420*
Масса, *кг*	960	1780	2900

* При напряжении 380 *в*.

алюминиевых сплавов в тиглях на железной основе сопровождается интенсивным насыщением железом. Уже при содержании 0,4% Fe предел прочности и удлинение алюминиевых сплавов снижаются. Поэтому внутреннюю поверхность тиглей приходится окрашивать изолирующей краской. Чугунный тигель окрашивают после каждой плавки. На очистку и окраску тигля затрачивают 30—45 *мин*. Стойкость чугунных тиглей не превышает 30 плавок.

Этот недостаток устраним при применении набивных тиглей из материалов, химически инертных по отношению к расплавленному алюминию. Поскольку алюминий легко восстанавливает окислы металлов с меньшим сродством к кислороду, не рекомендуется применять для тигля или для футеровки материалы, состоящие из SiO_2, Fe_3O_4, Fe_2O_3 и Cr_2O_3, так как произойдет разъедание стенок тигля или футеровки вследствие реакций:

$$4Al+3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3+3Si,$$
$$2Al+Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3+2Fe,$$
$$2Al+Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3+2Cr.$$

Хорошие результаты получаются при применении набивных тиглей из полукислой массы на фосфатной связке. Такие тигли при правильном их изготовлении выдерживают до 3000 плавок при непрерывной работе в тече-

ние 2 лет. Сушка нового тигля производится вначале ламповыми нагревателями с постепенным повышением температуры до 100—120° С, затем нихромовыми нагревателями до 500—600° С. Обжиг заканчивается при 600° С. При первой плавке тигель с расплавом выдерживают 3—5 *ч* при температуре 750—800° С, после чего его можно нормально эксплуатировать.

В настоящее время все большее применение находят бетонные тигли, для изготовления которых применяют тонкомолотый магнезит, шамотный песок, кремнефтористый натрий и жидкое стекло.

Для приготовления 1 $м^3$ бетона расходуется: 800 *кг* щебня и 500 *кг* песка (шамотный наполнитель), 18—21 *кг* кремнефтористого натрия, 550 *кг* магнезита и 300—350 *кг* жидкого стекла с модулем 2,4—3,0 и плотностью 1,36—1,38 $г/см^3$. Размер частиц шамотного щебня от 15 до 5 *мм*, шамотного песка от 5 до 0,15 *мм*, магнезита 0,085 *мм*, кремнефтористого натрия 0,5 *мм*.

Бетон приготовляют в растворомешалке. Сначала засыпают магнезит, смешанный с кремнефтористым натрием, и перемешивают их. После этого засыпают шамотные щебень и песок и всю массу снова перемешивают. Затем отдельными порциями заливают жидкое стекло и все перемешивают до получения однородной массы. Приготовленный замес рекомендуется использовать в течение 1—1,5 *ч*.

Высокая жароупорность бетона объясняется тем, что мельчайшие частицы тонкомолотого магнезита, не образуя эвтектических смесей с низкой температурой плавления, равномерно распределяются в затвердевшей связке и при высоких температурах уменьшают относительное количество жидкой фазы, одновременно увеличивая вязкость расплава, образующегося при плавлении силиката натрия. Более крупные частицы, соприкасаясь между собой, образуют каркас жароупорного бетона, который снижает влияние жидкой фазы. Благодаря взаимодействию магнезита с кремнеземом, силикатом натрия и глиноземом образуются форстерид и кордиерит, способствующие упрочнению структуры жароупорного бетона в условиях высоких температур.

Тигель емкостью 350 *кг* алюминия имеет диаметр, равный 800 *мм*, высоту 1100 *мм*. Толщина стенки тигля 60 *мм*. Тигель изготовляют в разборной металлической

форме за 5 приемов. Каждую порцию бетона уплотняют в течение 2 *мин* на вибромашине грузоподъемностью 2 *т* с числом колебаний 2800 в минуту.

Твердение бетона происходит в течение двух суток при температуре не ниже 15° С, сушка — в колодце в течение трех суток с помощью инфракрасных ламп. Температура внутри тигля 130° С. Прокаливают тигель после его установки в индуктор. Общая продолжительность сушки и обжига 140 *ч*. Усадка бетона при сушке составляет 0,1%, что может привести к образованию волосяных трещин в верхней части его стенок, чтобы не допустить этого, на кромку тигля накладывают металлический составной обруч, стягиваемый болтами и используемый затем для его подъема и транспортировки.

При 15 плавках в сутки тигель на алюминиевых сплавах проработал 2,5 мес. до появления трещин шириной 0,7 *мм*; на стенках не образовывались настыли и не было обнаружено в них потерь металла из-за проникания расплава.

При плавке в тиглях из жароупорного бетона в индукционных печах сплавы в меньшей степени насыщаются газами, чем при плавке в отражательных печах.

Основным недостатком индукционных тигельных печей по сравнению с канальными является повышенный расход электроэнергии.

Коэффициент мощности и коэффициент полезного действия тигельных печей ниже, чем канальных.

Бесспорным преимуществом индукционных печей является быстрота плавки за счет хорошего нагрева и интенсивного перемешивания расплава.

Наличие в индукционных печах электродинамического перемешивания, простое регулирование температуры, автоматизация процесса, механизированная загрузка шихты, а также хорошие санитарно-гигиенические условия эксплуатации характеризуют эти печи с положительной стороны.

Электропечи сопротивления

Электропечи сопротивления завоевали прочное место в промышленности и применяются на многих заводах, где производство алюминиевых сплавов приобрело достаточно широкие масштабы.

Основными преимуществами этих печей являются:

1) значительное снижение угара по сравнению с печами с нефтяным или газовым обогревом;

2) высокая производительность, обусловливаемая большой емкостью и мощностью;

3) высокий коэффициент полезного действия (60—70%);

4) незначительное поглощение газов расплавом;

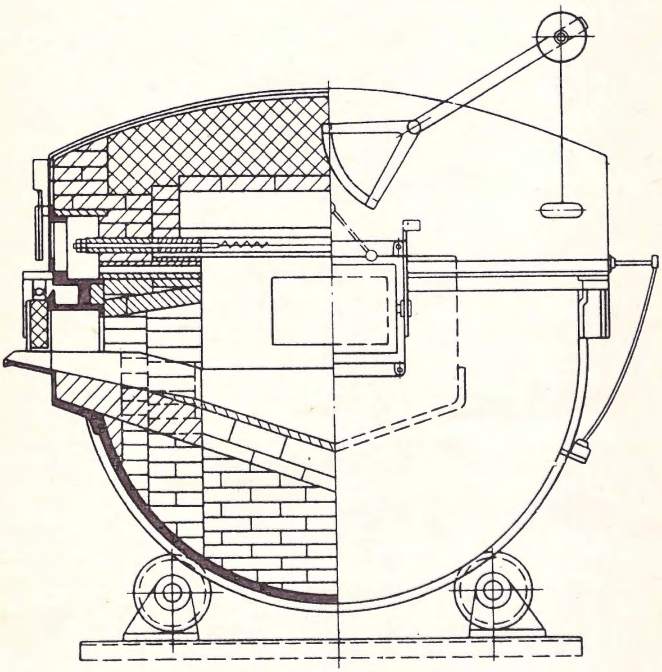

Рис. 3. Разрез электропечи типа САН

5) сравнительно невысокий расход электроэнергии (450—500 *квт · ч* на тонну);

6) простота конструкции;

7) облегчение условий труда рабочих;

8) возможность легкой регулировки температур.

Электропечи сопротивления имеют различную емкость — от 0,5 до 20 *т*, благодаря чему их применяют при различных масштабах производства (рис. 3).

В электропечах последних конструкций ванну на

Техническая библиотека
Инв. № 61327
завод „Радиоприбор"

уровне расплава футеруют магнезитовым кирпичом, так как при применении шамотного кирпича на подине и стенках печи образуются трудно отделимые настыли, приводящие к ее зарастанию. При взаимодействии шамота с расплавом, несмотря на низкую рабочую температуру, равную 750—800° С, происходит восстановление свободного кремнезема алюминием по реакции $4Al+3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3+3Si$ и повышение содержания в кладке окиси алюминия с 30—35 до 70—75%, алюминия до 15—20%, кремния до 4—5% и железа до 1%. Кремний перемещается на рабочую поверхность и при взаимодействии с расплавом насыщает его. В остатках на подине содержание кремния может доходить до 1%. Поэтому для сплавов с ограниченным содержанием кремния рекомендуется применять футеровку из магнезита.

Нагревательные элементы расположены в своде, а иногда также и у боковых стенок печи. Материалом для них служит нихром. Нагревательные элементы укреплены в своде с помощью фасонных кирпичей, которые образуют открытые в сторону ванны каналы и защищены экранами во избежание попадания на них брызг жидкого металла. При отсутствии защитных экранов попадание брызг алюминия приводит к быстрому перегоранию нагревателей.

Практика работы на этих печах позволила внести ряд усовершенствований в их конструкции. Эти усовершенствования были направлены на увеличение емкости печи (до 7—10 *т*) и на облегчение обслуживания. С этой целью были удалены нагревательные элементы из форкамер и в средней части печи сняты защитные экраны с нагревательных элементов, удлиняющие срок плавки и увеличивающие расход электроэнергии. Была упрощена конструкция свода и заменен тип спиралей. В целях повышения производительности печей был изменен порядок загрузки шихты: шихту стали загружать не только в боковые камеры, но и в среднюю часть печи.

Печи сопротивления снабжены леткой в средней части боковой стенки печи. Наклон печи осуществляется двигателем при помощи червячной передачи.

Емкость печей САН колеблется от 300 *кг* до 10 *т*. Производительность их в зависимости от плавильного пространства колеблется от 150 до 600 *кг/ч*. Расход элек-

троэнергии на одну тонну алюминиевых сплавов составляет 550—600 *квт·ч* в зависимости от продолжительности разливки.

Емкость печей САК 150—250 *кг*.

Эти печи — стационарные и имеют обычно две камеры: плавильную и металлосборник. Загрузочное окно находится со стороны плавильной камеры, а раздаточное — со стороны металлосборника. Металл разливают ложками. Печи типа САК чаще всего используют в качестве плавильных и раздаточных печей при кокильном литье металлов.

Производительность печей типа САК колеблется от 50 до 75 *кг/ч*. Расход электроэнергии на одну тонну алюминиевого сплава составляет 600—650 *квт·ч*.

Угар алюминиевых сплавов при плавке в электропечах составляет 1,5%.

Возможность создания в электропечи сухой воздушной атмосферы, от которой расплав отделен окисной пленкой, позволяет предотвратить его газонасыщение и окисление. Следует, однако, иметь в виду, что небольшое количество водяного пара в атмосфере печи или в ее кладке вызывает значительное насыщение расплава водородом. Новая кладка печи, несмотря на предварительную просушку и нагрев, долго служит источником насыщения расплава водородом и дополнительного насыщения его окисью алюминия.

В электропечах сопротивления не рекомендуется проводить плавку под флюсом из-за возможности разрушения нагревательных элементов. Поэтому эти печи предназначены для плавки чистой высококачественной шихты: свежих чушковых металлов с добавкой лигатур, крупных очищенных отходов и чушковых вторичных сплавов. Они непригодны, например, для переработки стружки и других мелких отходов.

В качестве раздаточных печей в небольших цехах при литье под давлением применяются обычно электрические печи сопротивления типа САТ-0,1. Чаще всего эти печи устанавливают около литейных машин. В этом случае печь одновременно и плавильная и раздаточная.

Расплав, приготовленный в электропечах сопротивления, также необходимо рафинировать во избежание появления в отливках брака по газовой пористости и твердым неметаллическим включениям.

Тигельные печи с газовым, нефтяным или электрическим обогревом

Тигельные печи бывают стационарные и поворотные.

Конструкция стационарных тигельных печей довольно проста. Она состоит из следующих основных элементов: металлического кожуха из листового железа, кирпичной огнеупорной кладки, тепловой изоляции между кожухом и кладкой, форсунок или электронагревательных элементов, графитового или чугунного тигля. Графитовые тигли обладают меньшей емкостью по сравнению с чугунными. Применение графитовых тиглей позволяет быстро осуществлять переход с одного сплава на другой. Для удлинения срока службы графитовых тиглей их предварительно обрабатывают.

Плавка алюминиевых сплавов в тигельных печах с выемными графитовыми тиглями характеризуется весьма малой производительностью, насыщением металла печными газами и большим расходом графитовых тиглей. Графитовые тигли нельзя применять для плавки алюминиевых сплавов, содержание кремния в которых строго регламентировано.

Основным преимуществом чугунных тиглей по сравнению с графитовыми является их высокая теплопроводность, ускоряющая нагрев и плавку, что связано с экономией топлива, и большая стойкость.

Условиями получения хорошего сплава в тигельных печах являются: 1) изоляция сплава от контакта с газообразными продуктами сгорания топлива и 2) предотвращение взаимодействия расплавленного сплава с материалом тигля.

Поворотные тигельные печи типа Колеман удовлетворяют первому условию, так как металл изолирован от продуктов сгорания топлива.

Продукты сгорания топлива омывают стенки тигля и уходят в боковую верхнюю часть печи, где имеется специальное отверстие для отвода отходящих газов.

Емкость печей типа Колеман не превышает 250 *кг*.

При плавке в чугунных тиглях происходит загрязнение алюминиевых сплавов железом.

Растворение железа в алюминиевых сплавах наблюдается при сильном перегреве сплава (модифицирование

силуминов) и при длительной выдержке сплава в чугунном тигле (раздаточные печи) при кокильном литье и литье под давлением.

Поэтому весьма важно пользоваться тиглями из чугуна, стойкого против воздействия расплавленного алюминия.

Для борьбы с насыщением при плавке алюминиевых сплавов железом необходимо чугунные тигли и плавильный инструмент покрывать защитной краской.

Перед окраской внутреннюю поверхность тигля предварительно очищают от остатков металла, шлака и пр., нагревают примерно до 200° С и с помощью пульверизатора или кисти тонким слоем наносят защитную краску; затем тигель медленно подогревают и дают краске высохнуть. Иногда эту операцию повторяют два-три раза для получения более плотного слоя.

Можно указать следующие составы защитных красок:

в ч. (по массе)		в процентах	
1. Отмученный мел	50	1. Каолин или коллоидный графит	50
Окись цинка	50	Жидкое стекло	5
Жидкое стекло на 100 частей воды	5	Вода	45
2. Глина	50	2. Тальк	15
Жидкое стекло	5	Жидкое стекло	5
Вода	45	Вода	80
3. Огнеупорная глина	5	3. Мел	67
Кварцевый песок	1	Жидкое стекло	3
Жидкое стекло	5	Вода	30

При составлении красок рекомендуется применять отмученный мел, глину, каолин.

Все твердые вещества, входящие в состав краски, следует тщательно измельчать. Краску приготовляют следующим образом.

Предназначенную для краски воду подогревают до 70—75° С и делят на две части. В меньшую часть (около $^1/_3$ объема) вводят при перемешивании жидкое стекло. Порошковые составляющие (мел, окись цинка и т. д.), тщательно перемешанные между собой, разводят в оставшейся воде и отфильтровывают через сито с отверстиями 0,8 *мм*. К фильтрату приливают раствор жидкого стекла, раствор перемешивают и доводят до кипения. После отстаивания в течение 2—3 суток краска считается готовой к употреблению.

Окраска плавильного инструмента производится теми же красками. Ложки, ковши, мешалки, скребки и др. перед окраской очищают, нагревают до 150—200° С и на их рабочую поверхность наносят тонкий слой краски, затем окрашенные инструменты просушивают. Окраска тиглей и плавильных инструментов должна производиться не реже одного раза в сутки. Хороший результат дают футеровочные смеси для чугунных тиглей [4], составы которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы футеровочных смесей для чугунных тиглей, ч. (по массе)

Номер смеси	Асбест молотый	Кварцевый песок	Огнеупорная глина	Жидкое стекло	Окись цинка	Графит	Мел молотый	Вода
1	45	—	—	55	—	—	120	1000
2	—	—	—	25	80	20	—	1000
3	—	70	45	—	—	110	—	1000
4	—	10	50	50	—	—	—	1000
5	75	—	—	70	130	—	—	1000
6	—	8	20	5	—	—	Шамот молотый 30	37
7	—	—	—	2	33	—	—	65

Стационарные тигельные печи применяют в качестве раздаточных при кокильном литье и литье под давлением. Назначение раздаточных печей заключается в сохранении заданной температуры расплава в течение длительного времени. Приготовление сплава в этом случае производится в отдельных плавильных печах. Раздаточные тигельные печи обогреваются преимущественно электроэнергией или газом. В печах с электрообогревом возможна более легкая регулировка температуры сплава.

При длительном простое раздаточных печей рекомендуется производить разлив жидкого металла в чушки, так как с течением времени происходит насыщение сплава железом.

Периодически необходимо производить удаление шлаков со дна раздаточных печей.

II ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ПЛАВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Взаимодействие с газами

Алюминий и его сплавы в процессе плавления и литья активно взаимодействуют с газами окружающей атмосферы, образуя химические соединения или растворы. В последнем случае речь идет о твердых растворах или «суспензиях», когда молекулы газа коагулируют в пузырьки и находятся в металле (сплаве) во взвешенном состоянии.

В процессе кристаллизации такого расплава на границе раздела твердой и жидкой фаз возникает газовый зародыш, где он удерживается капиллярными силами и увеличивается в объеме за счет диффундирующих в него газов. При достижении определенного регулируемого краевым углом смачивания размера, когда силы отрыва газового пузырька становятся больше сил прилипания, он отрывается от твердой поверхности, стремясь вверх. Если газовые пузырьки в процессе кристаллизации не успевают подняться на поверхность расплава, то они остаются в нем, образуя в отливках газовую пористость.

Химические соединения газов с металлами являются источниками образования в сплавах твердых неметаллических включений.

Газовые включения (под газовыми включениями мы понимаем и химические соединения металлов с газами) в металлах (сплавах) располагаются преимущественно по границам зерен, нарушая связь между ними и понижая прочность изделий.

Взаимодействие газов с металлами (или сплавами) складывается из трех последовательных процессов: адсорбции, диффузии и растворения (или абсорбции).

Адсорбцией газов называют процесс, происходящий на поверхности раздела металл — газ, заключающийся в притяжении молекул газа из окружающей атмосферы атомами, находящимися на поверхности кристаллической решетки (если речь идет о твердом теле) или на поверхности жидкости. Толщина адсорбированного газового слоя равна в основном диаметру газовой молекулы.

На поверхности твердого кристалла или жидкого те-

ла имеется слой атомов, образующих силовое поле. Наличием силовых полей у твердого (жидкого) тела обусловливается адсорбция молекул газа. Адсорбированные молекулы газа постепенно могут отрываться от поверхности тела, т. е. улетучиваться. Время, в течение которого молекулы газа остаются на поверхности адсорбента, зависит от интенсивности поля.

Степень адсорбции определяется равновесием между конденсацией и улетучиванием молекул, и количество адсорбированного газа зависит от промежутка времени между этими процессами. При развитом силовом поле скорость улетучивания крайне мала и поверхность почти полностью покрывается адсорбированными молекулами газа.

Простейший случай, когда газ адсорбируется и улетучивается в виде молекул, является результатом действия сил Ван-дер-Ваальса и называется физической адсорбцией. Физическая адсорбция происходит только при температурах ниже нуля. С повышением температуры физическая адсорбция понижается, а при температуре выше комнатной ею можно пренебречь.

При температурах выше нуля также в ряде случаев наблюдается явление адсорбции газов металлами. Такая адсорбция носит избирательный характер и называется хемосорбцией или активированной адсорбцией. Она присуща только некоторым системам газ — металл. Газы и металлы, неспособные к химическим взаимодействиям, не могут при температурах выше нуля адсорбироваться или служить адсорбентами. В данном случае проявляются силы химического сродства, отражающие электронную связь компонентов. Такая адсорбция не может, правда, называться химическим процессом, поскольку ее результатом не всегда является новая фаза, но, очевидно, она должна предшествовать химической реакции.

Рассматривая склонность к химическому взаимодействию газов и металлов, можно приближенно судить о способности газа диффундировать в металл. Например, инертные газы не диффундируют в металлы. Азот диффундирует в железо и марганец, которые образуют нитриды, но не диффундирует в медь, никель и серебро, которые не образуют нитридов и т. д.

К другим наиболее важным факторам, влияющим на процесс диффузии, относятся разность концентраций,

температура металла, парциальное давление газа, а также толщина слоя металла. Большое влияние на скорость диффузии оказывают структура металла, а также физическое и химическое состояние его поверхности. Скорость диффузии быстро возрастает с температурой.

Большое влияние на диффузию через твердый металл, как уже отмечалось, оказывает физическое состояние поверхности этого металла (табл. 4).

Таблица 4

Влияние обработки поверхности металла на скорость диффузии водорода

Металл	Обработка	Температура, °С	Давление, *мм рт. ст.*	Скорость диффузии, *мм/ (см·сек)*
Никель	Полировка	750	0,04	$1{,}39 \cdot 10^{-6}$
	Окисление и восстановление		0,04	$2{,}70 \cdot 10^{-6}$
	Полировка	750	0,09	$2{,}91 \cdot 10^{-6}$
	Окисление и восстановление		0,09	$4{,}23 \cdot 10^{-6}$
Железо	Полировка	400	0,8	$0{,}47 \cdot 10^{-7}$
	Травление		0,8	$4{,}40 \cdot 10^{-7}$

На скорость диффузии газов в жидкий металл влияет главным образом химическое состояние поверхности расплава. Если в результате адсорбции на поверхности твердого металла или расплава образуется химическое соединение, то скорость диффузии перестает зависеть от давления. В этом случае она зависит от способности данного газа диффундировать через слой образовавшегося химического соединения.

Если химическое соединение на поверхности металла (сплава) не адсорбирует газ, то последний не способен достигнуть поверхности металла (сплава), каким бы высоким ни было его парциальное давление. Например, диффузия кислорода через никель при 900° С становится независимой от давлений свыше 0,25 *мм рт. ст.*, поскольку на поверхности появляется видимый слой закиси никеля.

Коэффициент диффузии резко снижается и в том случае, когда поверхность металла (сплава) покрывается веществом более химически активным, чем обычная для данных условий плавки газовая среда. Если металл легко окисляется, то скорость диффузии других газов, например азота, снижается или прекращается полностью.

Наконец, следует указать, что легирующие элементы и примеси в металлах и сплавах оказывают влияние на скорость диффузии газов. Известно, например, влияние содержания бериллия на скорость диффузии кислорода в алюминиевомагниевые и магниевые сплавы. Причина этих явлений, очевидно, в изменении кристаллической решетки вследствие образования новых фаз и в образовании на поверхности пленок из химических соединений газов с легирующими компонентами и примесями.

В результате диффузии газы попадают во внутренние слои металла (сплава) и часть атомов газа остается там. Подобное поглощение газов металлами (сплавами) называется растворением или абсорбцией.

В зависимости от химического сродства с металлами газы образуют суспензии, твердые растворы или химические соединения. Необходимо подчеркнуть значение химического состава сплава, поскольку для простых газов степень сродства с металлами определяется положением металла в периодической системе элементов.

По мере снижения металлических свойств металлы обнаруживают все меньшую склонность к взаимодействию с газами. То же происходит и с газами. По мере утраты металлоидных свойств они делаются все менее активными в реакциях с металлами. Так, например, образование окислов происходит с выделением большого количества тепла; нитриды в зависимости от активности металлов могут образовываться не только экзотермически, но и с поглощением тепла; образование гидридов многих металлов — эндотермический процесс. Основные факторы, влияющие на растворение газов в металлах и сплавах (помимо химической природы газов и металлов) — температура и давление.

Рассматривая влияние температуры и давления, необходимо учитывать характер взаимодействия между растворенным газом и металлом. Если имеется истинное

растворение, то растворимость газа с повышением температуры возрастает:

$$S = ke^{-\frac{E_s}{RT}},$$

где k — константа;
e — основание натуральных логарифмов;
E_s — теплота растворения;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура.

Напротив, если происходит образование химических соединений, сопровождающееся выделением тепла, то растворимость газа с повышением температуры падает.

Во всех случаях простого растворения растворимость газов пропорциональна $\sqrt{p}$. Зависимость растворимости, например водорода, от его парциального давления над металлом и температуры металла выражается следующим уравнением:

$$\lg\frac{C}{p^{1/2}} = \frac{A}{T} + B,$$

где C — содержание газа в 100 *г* металла, *см*³;
p — давление газа, *мм рт. ст.*;
T — температура, °К;
A и B — постоянные.

Зависимость растворимости водорода в жидких металлах и сплавах от температуры связана еще с одним явлением. При температурах, близких к температуре кипения, растворимость газов (в том числе и водорода) должна относительно снижаться, поскольку парциальное давление паров металла возрастает. Например, растворимость водорода в цинке и кадмии с повышением температуры, а следовательно, и с повышением парциальной упругости паров этих металлов уменьшается.

Адсорбция, диффузия и растворение газов металлами и сплавами являются подготовительными стадиями химических реакций. Только газы, склонные к химическим реакциям с металлами (сплавами), обладают способностью к активированной адсорбции этими металлами (сплавами). И только газы, склонные к активированной адсорбции, обладают способностью диффундировать и растворяться в металлах (сплавах). Таким образом, ак-

тивированная адсорбция газов поверхностью металлов (сплавов) — начало газонасыщения. Чтобы избежать этого, необходимо воспрепятствовать адсорбционным процессам на границе раздела металл (сплав) — газ, т. е. проблему борьбы с неметаллическими включениями в отливках решать прежде всего с позиций предупреждения химического взаимодействия. Рафинированию должна отводиться завершающая роль.

Неметаллические включения в алюминиевых сплавах

В алюминии и его сплавах могут присутствовать водород, кислород, метан, азот, углеводороды. Общее количество газов в алюминии, по данным различных исследователей, колеблется от 2 до 30 *см*³ на 100 *г* металла. Это следует отнести как за счет неполноценности методов газового анализа, так и за счет разной газонасыщенности алюминия, подвергавшегося анализу.

Алюминий одного сорта, но разных плавок содержит от 0,23 до 2,85 *см*³ газов на 100 *г* металла [5].

Растворимость водорода в алюминиевых сплавах изучена мало. Однако некоторые данные имеются. Рентген и Мюллер отмечают, что введение в алюминий меди снижает растворимость в нем водорода. Если в чистом алюминии при 900° С и $p=760$ *мм рт. ст.* растворяется 1,9 *см*³/100 *г* водорода, то в сплаве Al+3% Cu в тех же условиях растворяется 1,5 *см*³/100 *г*.

Понижение растворимости водорода в сплавах Al—Si и Al—Mn по сравнению с чистым алюминием отмечают Баукло и Остерлен.

В. Опи и Н. Грант изучали влияние меди и кремния на растворимость водорода в алюминии. Согласно данным, полученным этими исследователями, медь и кремний уменьшают растворимость водорода в алюминии, причем медь снижает растворимость в большей степени, чем кремний. Эти авторы приводят уравнение растворимости водорода в алюминии и сплавах алюминия при переменных температурах и давлении (табл. 5).

Растворимость водорода в сплавах, легированных магнием, исследовали многие авторы. Они установили, что до известного предела добавка магния увеличивает растворимость водорода. Например, если в чистом

Таблица 5

Уравнения растворимости водорода в алюминии и его сплавах

Металл (сплав)	Уравнение растворимости	Металл (сплав)	Уравнение растворимости
Al	$\lg S = -\frac{2550}{T} + 2{,}62$	Al+32% Cu	$\lg S = -\frac{2950}{T} + 2{,}57$
Al+2% Cu	$\lg S = -\frac{2550}{T} + 2{,}90$	Al+2%Si	$\lg S = -\frac{2800}{T} + 2{,}79$
Al+4% Cu	$\lg S = -\frac{3550}{T} + 2{,}94$	Al+4% Si	$\lg S = -\frac{2950}{T} + 2{,}91$
Al+8% Cu	$\lg S = -\frac{3150}{T} + 2{,}94$	Al+8% Si	$\lg S = -\frac{3050}{T} + 2{,}95$
Al+16% Cu	$\lg S = -\frac{3150}{T} + 2{,}83$	Al+16% Si	$\lg S = -\frac{3150}{T} + 3{,}00$

алюминии растворимость водорода составляла 0,9 *см*³ на 100 *г*, то при 5% Mg растворимость возрастала до 1,3 *см*³/100 *г*, при 6% Mg — до 2,9 *см*³/100 *г*. Однако дальнейшее введение магния вызвало уменьшение растворимости, и в сплаве Al—Mg (9%) количество растворенного водорода составило только 0,7 *см*³/100 *г*.

О влиянии других металлов на растворимость водорода в алюминии данные почти отсутствуют. Отмечается лишь, что никель (до 1%) повышает растворимость водорода, а марганец (до 1,5%) понижает ее. Все приведенные металлы не образуют гидридов, а следовательно, абсорбция водорода в них весьма ограничена.

Характерно, что при введении в алюминий гидридообразующих металлов абсорбционная способность алюминия резко возрастает. Например, из сплава 2,64% Ti и 97,36% Al было экстрагировано 24,8 *см*³/100 *г* водорода, а из сплава 5% Zr и 95% Al 44,5 *см*³/100 *г* водорода.

Кислород находится в алюминии в виде химического соединения Al_2O_3, азот в виде нитрида Al_2N_3, углерод в виде карбида Al_4C_3.

По данным А. Я. Радина [6], при 1000° С реакция алюминия с кислородом с образованием γ-Al_2O_3 про-

текает при ничтожном парциальном давлении кислорода $p_{O_2}=4{,}406\cdot10^{-46}$ *ат*. Реакция с азотом с образованием нитрида алюминия идет при $p_{N_2}=1{,}667\cdot10^{-15}$ *ат*.

Поскольку изменение свободной энергии образования $\Delta F^{\circ}_{\gamma\text{-}Al_2O_3}=155617$ *кал*, а $\Delta F^{\circ}_{Al_2N_3}=33804$ *кал*, образование нитридов, а также карбидов ($\Delta F_{Al_4C_3}=8794$ *кал*) практически крайне ограничено.

Алюминий весьма энергично взаимодействует с водяным паром. При 1000° С реакция $2Al+3H_2O=Al_2O_3+3H_2$ начинается уже при $p_{H_2O}=2{,}59\cdot10^{-19}$ *ат*.

В равновесной системе $Al—H_2O—H_2$ парциальное давление водорода может достигать высокого уровня при малых значениях p_{H_2O}. Если при 1000° К поддерживать $p_{H_2O}=0{,}01288$ *ат* (среднее парциальное давление водяного пара в воздухе), то равновесное парциальное давление водорода и равновесная концентрация водорода в алюминии (на границе металл — газ) могут достигнуть $8{,}87\cdot10^{10}$ *ат*, а $S_H=3{,}24\cdot10^5$ *см*^{3}/100 *г*. Химическая активность углеводородов по отношению к алюминию много слабее. При реакции с метаном (1000° К и $p_{CH_4}=1$ *ат*) $p_{H_2}\approx62$ *ат* и $S_H\approx8{,}6$ *см*^{3}/100 *г*.

Глинозем, нитрид алюминия и карбид алюминия относятся к числу термоустойчивых соединений. Они почти не растворяются ни в твердом, ни в жидком алюминии. Соединения алюминия имеют высокую температуру плавления. Например, глинозем плавится при температуре около 2050° С, нитрид алюминия — выше 2180° С.

Поскольку соединения алюминия, в частности с кислородом, представляют твердую пленку на металле, их образование происходит преимущественно в поверхностных зонах. Количество кислорода, присоединенного к металлу для образцов алюминия одинаковой массы при одинаковых условиях опыта тем больше, чем выше удельная поверхность образца.

При продувке азотом жидкого алюминия наблюдается образование нитрида алюминия уже при 660° С. Реакция идет интенсивнее при температурах выше 800° С. При температурах выше 900° С усиливается реакция окисления нитрида алюминия.

Жидкий алюминий начинает взаимодействовать с углеродом, окисью углерода и угольным ангидридом

уже при температуре плавления. При этом образуется карбид алюминия. Образование заметных количеств карбида алюминия наблюдается при реакции жидкого алюминия с углеводородами.

Карбид и нитрид алюминия значительно более активны, чем окись алюминия. Уже при комнатной температуре они разлагаются водой. При 500° С карбид алюминия взаимодействует с кислородом. Окисление нитрида алюминия на воздухе происходит при 900° С.

Итак, при плавке и литье алюминиевых сплавов могут создаться условия для реакций между карбидом и нитридом алюминия с водяным паром (также карбида с кислородом) с образованием газов: метана, аммиака, угольного ангидрида. Однако нужно учесть, что эти газы при температурах плавки и литья алюминия и его сплавов не вызывают заметных дефектов в отливках.

Следовательно, причиной образования неметаллических включений при плавке алюминия и его сплавов могут быть преимущественно водород, кислород и водяной пар. Активность и течение процессов окисления зависят от следующих факторов: сродства металлов к кислороду, явления аддитивности при окислении многокомпонентного сплава, образования окисных плен на поверхности расплава.

Пиллинг и Бэдворт исследовали кинетику окисления твердых металлов и показали, что она зависит от природы и свойств образующихся окислов. Если объем окислов меньше объема металла, из которого они образовались, то скорость окисления остается постоянной или увеличивается. Если объем окислов больше объема исходного металла, то скорость окисления уменьшается по параболическому закону.

При отношении $V_{\text{м.пл}} : V_{\text{а.мет}} > 1$ поверхность металла покрыта плотной окисной пленкой и процесс дальнейшего окисления зависит от диффузии ионов металла к поверхности или атомов кислорода в глубь металла. При этом зависимость окисления от времени может быть выражена уравнением

$$w^2 = kdt,$$

где w — масса окислившегося металла;
k — коэффициент пропорциональности;
t — время.

Если металл не закрыт полностью окисной пленкой ($V_{м.пл} : V_{а.мет} < 1$), а кислород проникает в металл через разрывы в пленке, то скорость диффузии не является определяющим фактором и между количеством окислившегося металла и временем существует прямая зависимость.

Законы Пиллинга и Бэдворта приложимы к металлам в расплавленном состоянии, однако при этом необходимо учитывать растворимость кислорода в этих металлах.

Крупковский и Балицкий по зависимости окисления от времени делят металлы в жидком состоянии на две группы: 1) металлы, подчиняющиеся параболическому закону $w^2 = kt$; растворимость кислорода в этих металлах очень мала. К ним относится алюминий; 2) металлы, подчиняющиеся линейному закону $w = kt$, растворимость кислорода в них достигает значительных величин. К ним относятся медь, магний и др.

На характер окисления жидких металлов большое влияние оказывают добавки других металлов. Например, введение в расплавленный алюминий незначительного количества магния изменяет характер окисления алюминия. Сплав Al—Mg окисляется не по параболическому, а по линейному закону, так как на поверхности расплава образуется не плотная пленка окиси алюминия, а рыхлая пленка окиси магния.

Необходимо подчеркнуть высокую адсорбционную способность γ-Al_2O_3 по отношению к водяному пару. При температурах выше 300° С водяной пар удерживается пленкой окиси алюминия прочнее, чем при более низких температурах, а реакция между водяным паром и алюминием ускоряется. При более высоких температурах преобладающая часть воды реагирует с металлом, поэтому содержание водорода в газовой фазе увеличивается.

Адсорбционная способность различна у разных модификаций окиси алюминия. Наибольшей гигроскопичностью отличается γ-Al_2O_3, способная удержать некоторое количество воды даже после прокаливания при 890—900° С. Таким образом, при температурах плавления алюминия и его сплавов окисная пленка (γ-Al_2O_3) может удерживать влагу даже при длительной выдержке жидкого металла.

Вода при попадании вместе с пленкой окиси алюминия в глубину тигля взаимодействует с алюминием, образуя окись алюминия и водород. После введения в расплав предварительно прокаленной (4 *ч* при 700° С) окиси алюминия содержание водорода в ней меньше, чем после введения необезвоженной окиси алюминия. Это указывает на то, что водород в расплав попал вследствие диссоциации находившейся в окиси алюминия влаги. Ниже показано содержание водорода в *см*³/100 *г*:

Al	0,59
$Al+Al_2O_3$	2,30
$Al+Al_2O_3$ (прокаленная)	0,90
$Al+Al_2O_3 \cdot H_2O$	2,99
$Al+Al_2O_3 \cdot H_2O$ (прокаленная)	1,10

Влага разрыхляет структуру окисной пленки. Во влажной среде на поверхности алюминия возможно образование гидридов, при прокаливании которых образуется глинозем пониженной плотности. В результате этого на поверхности пленки возникают зоны с более рыхлой структурой, что облегчает газам доступ к металлу.

Рыхлая окисная пленка обладает пониженной прочностью, при литье легко разрывается и увлекается жидким металлом в отливку. Окисные пленки в расплаве могут при известных условиях вызвать также газовую пористость в отливках, поскольку вместе с ними в расплав попадает адсорбционная вода.

По Ю. А. Клячко, водород в алюминии образуется при взаимодействии водяного пара, адсорбированного на внешней и внутренней поверхности, т. е. на поверхностях кристаллитов и мозаичных блоков внутри кристаллитов металла с алюминием при температурах выше 500° С. Сущность реакции состоит в диссоциации пара, образовании окиси алюминия и выделении водорода. Пузыри водорода, находясь под окисным слоем, остаются связанными с эндогенными включениями (утолщенными оксидными пленками) и после расплавления алюминия. Ю. А. Клячко указывает, что совместное нахождение водорода и эндогенных включений в расплавленном алюминии создает предпосылки для их совместного удаления из расплава.

Нами экспериментально подтверждено, что примеси

окиси алюминия и водорода в расплаве сопутствуют друг другу. Приведем следующие данные: в печи САН-3 приготовляли сплав АЛ9, из плавильной печи сплав в количестве примерно 450 *кг* дважды последовательно заливали в стопорный тигель. Из первого тигля отбирали пробы нерафинированного и немодифицированного металла, а из второго тигля — после предварительного рафинирования и модифицирования универсальным флюсом.

Аналогично первой плавке была проведена вторая. Сплав также заливали последовательно в два стопорных тигля; в первом тигле сплав не рафинировался и не модифицировался, а во втором тигле сплав обрабатывался универсальным флюсом, причем флюс во все время взятия пробы оставался в тигле на зеркале металла. Во всех случаях пробы отбирали через стопор после выстаивания в течение 12 *мин*. Температура сплава при отборе проб была 730—750° С. Пробы отбирали с разных

Таблица 6

Содержание водорода в сплаве АЛ9 в зависимости от места взятия пробы из тигля после 12-*мин* выстаивания

№ плавки	Место взятия металла из тигля	Содержание водорода V_{H_2}, *см*³/100 *г*
1	Верх Середина Низ	2,25 2,6 3,16
2	Верх Середина Низ	1,1 — 1,68
3	Верх Середина Низ	0,8 2,1 3,4
4	Верх Середина Низ	1,6 2,3 2,6
5	Середина Низ	1,95 2,1

уровней. С нижнего, с одного или двух средних уровней и с верхнего уровня.

Содержание газа в сплаве количественно определяли методом горячей вакуумной экстракции, содержание окиси алюминия (γ-Al_2O_3) — химическим анализом.

Количественный анализ методом горячей вакуумной экстракции показал, что содержание водорода в сплаве зависит от места взятия пробы из тигля (табл. 6).

Из данных табл. 6 видно, что в нижних слоях расплава газа содержится больше, чем в верхних. С увеличением размеров частиц окиси алюминия скорость их опускания возрастает и достигает значений, достаточных для того, чтобы при кратковременном выстаивании в течение 7—12 *мин* значительная часть окисных включений успела бы опуститься на дно тигля [7].

Скорость оседания глинозема (3,9 *г/см*^{3}) в расплаве алюминия плотностью 2,29 *г/см*^{3} и вязкостью 0,015 *спз* (по А. И. Беляеву) следующая:

Диаметр частиц, *мкм* .	20	40	60	80	100
Скорость падения, *см/мин*	1,4	5,6	12,6	22,4	33,5

Химический анализ показал, что металл на глубине тигля содержит больше окиси алюминия, чем расположенный ближе к поверхности (табл. 7.).

Сопоставление результатов по содержанию водорода и окиси алюминия (см. табл. 6 и 7) показывает, что с увеличением содержания окиси алюминия газонасыщенность повышается.

С целью проверки правильности этого заключения было проведено специальное исследование. Из ранее отлитых слитков, получивших в зависимости от содержания в них окиси алюминия различные оценки по пятибалльной шкале, были изготовлены пробы для газового анализа [1].

Таблица 7

Распределение по плавкам окиси алюминия в сплаве АЛ9, залитом в тигель после 12-*мин* выстаивания

Место взятия пробы из тигля	Содержание Al_2O_3, %	
	1	2
Верх	0,048	0,047
Середина . . .	0,053	0,055
Низ	0,075	0,068

[1] Содержание окиси алюминия по этой шкале возрастает от I к V баллу.

Полученные результаты подтвердили, что чем больше исходный слиток содержит окиси алюминия, тем выше в нем содержание водорода:

Содержание γ-Al_2O_3, балл по шкале	V	II	I
Содержание водорода V_{H_2}, *см*³/100 *г*	1,03—1,4	0,77—0,88	0,63

Очевидна связь между этими данными и предположением А. Г. Спасского и Д. П. Ловцова, что водород в расплаве находится в ионизированном состоянии [9].

Нами была высказана гипотеза, что ионы водорода притягиваются частицами Al_2O_3, образуя с ними электростатические комплексы $(H_2) — Al_2O_3$. Представление о комплексе позволяет отойти от укоренившегося взгляда на применение преимущественно тех или иных методов рафинирования для удаления водорода или окисных включений. Любой метод является в этом смысле универсальным, поскольку удаление водорода должно привести к всплыванию или осаждению на дно ванны (в зависимости от плотности) окисных включений, а удаление твердых частиц вызвать дегазацию. Необходимо только, чтобы этот метод был активным.

III ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Влияние чистоты исходных материалов

Газообразные и твердые неметаллические включения попадают в отливки в основном при плавке и разливке. Однако не следует забывать, что на степень загрязнения расплава газом и твердыми неметаллическими включениями могут оказывать влияние также примеси, находящиеся в исходных шихтовых материалах. Чушковый магний, например, содержит 20—25 *см*³/100 *г* водорода, что, несомненно, должно сказываться при приготовлении алюминиевых сплавов, содержащих магний.

Большое количество водорода вводится в расплав с лигатурами, содержащими гидридообразующие металлы. Например, алюминиевоциркониевая лигатура (5% Zr) содержит до 45 *см*³/100 *г* водорода, алюминиевотитановая лигатура (3% Ti) до 30 *см*³/100 *г* водорода

и т. д. Такое явление закономерно, поскольку гидриды имеют переменный химический состав, например $TiH_{1,15}$ начинает активно диссоциировать только при 720—730° С, т. е. может сохраняться в расплаве в процессе его приготовления до перегрева перед разливкой.

Большое количество водорода найдено в лигатурах тугоплавких металлов, приготовленных при высоких температурах или на основе металлов, добываемых путем электролиза (Al—Be, Al—Mn, Al—Ni и др.).

В целом металлы по отношению к газам, несомненно, ведут себя в расплаве в значительной степени аддитивно. Поэтому по составу сплава можно с достаточной степенью достоверности предполагать склонность его к газонасыщению и принимать необходимые против этого меры. Несомненно, большую опасность представляют включения, попадающие в расплав вместе с отходами производства и чушковым алюминием, составляющим основную часть шихты.

Черновой алюминий, извлекаемый из ванн, содержит ряд примесей, в число которых входят и газообразные — преимущественно водород. Водород появляется в алюминии в результате электролитического разложения воды, попадающей в криолито-глиноземный расплав с сырьем. В алюминии, взятом непосредственно из ванны, содержится 0,01—0,02% Al_2O_3. Однако практика работы показала, что это количество нельзя считать постоянным и что одинаковые сорта чушкового алюминия разных плавок по содержанию газовых включений не идентичны.

Таблица 8

Содержание водорода и окиси алюминия в чушковом алюминии

№ плавки	Содержание водорода V_{H_2}, $см^3/100\ г$	Содержание Al_2O_3, %	Примечание
1	0,90	0,020	Содержание окиси алюминия определено химическим анализом, содержание водорода — методом горячей экстракции в вакууме
2	1,34	0,040	
3	0,90	0,027	
4	1,00	0,033	
5	2,85	0,07	

Были исследованы партии чушкового алюминия одного сорта, но разных плавок. Полученные данные представлены в табл. 8.

Была проведена работа по проверке чистоты исходных материалов и ее влиянию на чистоту сплавов. Порядок проведения испытаний следующий: отбирали партию чушкового алюминия, брали среднюю пробу на содержание в нем водорода и окиси алюминия. На основе этого алюминия приготовляли сплавы. Расплав перед заливкой обрабатывали по заводской технологии (рафинирование, модифицирование и пр.) и заливали в формы. После каждого очередного технологического процесса расплав проверяли на содержание водорода (методом горячей экстракции) и окиси алюминия (колориметрическим методом). Результаты анализов показывали влияние загрязненности исходных материалов, а также промежуточных технологических операций на чистоту рабочих сплавов и степень их рафинирования (табл. 9).

Таблица 9

Содержание неметаллических включений в чушковом алюминии и в сплаве АЛ9 *

Материал	№ плавки									
	1		2		3		4		5	
	V_{H_2} **	Al_2O_3 ***	V_{H_2}	Al_2O_3	V_{H_2}	Al_2O_3	V_{H_2}	Al_2O_3	V_{H_2}	Al_2O_3
Алюминий . .	1,34	0,040	0,90	0,027	1,0	0,033	2,85	0,017	0,9	0,02
Сплав АЛ9:										
до рафинирования . .	1,42	0,047	1,35	0,038	1,4	0,040	3,7	0,028	1,7	0,63
после рафинирования .	1,12	0,032	0,70	0,030	0,9	0,025	0,7	0,022	0,7	0,02

* Сплав АЛ9 приготовлен на основе данного алюминия. Анализ проводился по методу горячей экстракции.

** V_{H_2} *см*³/100 *г*.

*** Al_2O_3, %.

На рис. 4 представлены вакуумные пробы, взятые на соответствующих этапах плавки.

Эти рисунки подтверждают данные химического и

газового анализов. Как видно, содержание водорода в исходном алюминии (рис. 4, *а*) меньше, чем в сплаве АЛ9 (рис. 4, *б*); рафинирование универсальным флюсом резко снижает газонасыщенность сплава (рис. 4, *в*).

Аналогичная картина наблюдается и по окисным включениям. Рафинирование универсальным флюсом уменьшает загрязненность расплава окислами. Вакуумные и технологические пробы также показали, что сплав до рафинирования содержит больше водорода и окиси алюминия, чем исходный алюминий. Рафинирование флюсом снизило содержание этих примесей в расплаве. Изменение содержания неметаллических включений в расплаве в зависимости от обработки видно и на качественных пробах.

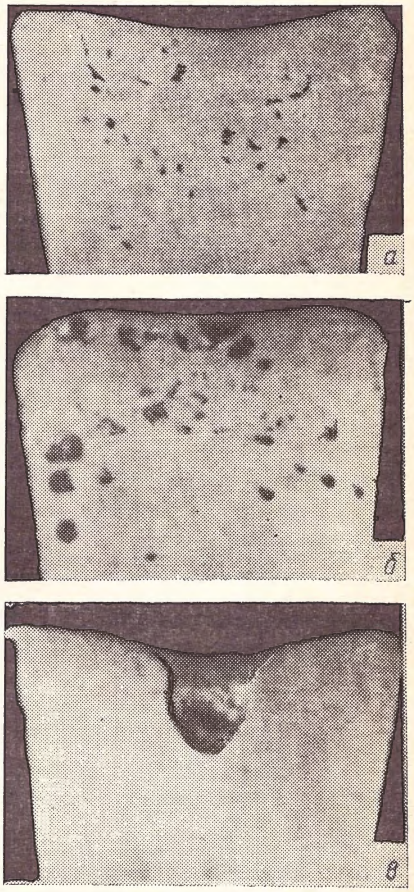

Рис. 4. Вакуумные пробы алюминия (*а*) и сплава АЛ9 до рафинирования (*б*) и после (*в*)

Суммируя приведенные данные, следует отметить, что содержание неметаллических включений (водорода и окиси алюминия) в чушковом алюминии достигает больших размеров и одновременно крайне непостоянно. Как по-

казали опытные плавки, газообразные и твердые неметаллические включения переходят в расплав, причем количество их увеличивается за счет включений, образующихся при плавке. Поэтому сплавы во всех случаях содержат тем больше окислов и водорода, чем больше их в шихтовых материалах. Объем неметаллических включений в расплаве складывается из содержания включений в шихтовых материалах (чушковые металлы, переплав крупногабаритных отходов, переплав стружки, лигатуры и пр.) и включений, образующихся в процессе плавки, причем последние играют основную роль. Для снижения содержания водорода и окиси алюминия в сплавах на алюминиевой основе необходимо рафинировать все исходные шихтовые материалы и переплавы отходов.

Влияние некоторых легирующих компонентов

Выше были приведены литературные данные о влиянии отдельных металлов на растворимость водорода в сплавах алюминия с этими металлами. Все эти данные получены в результате изучения растворимости водорода, вводимого в зону реакции в молекулярном состоянии. Между тем основным источником водорода, попадающего в расплав, является, как известно, не молекулярный, а атомарный водород, образующийся при диссоциации водяного пара, адсорбируемого из воздуха, шихты, стенок тиглей, из формы и т. п.

При взаимодействии расплава с атомарным водородом $H_2O \rightleftarrows 2H + O$ заполнение адсорбированного слоя происходит интенсивнее.

В. Опи и Н. Грант исследовали растворимость водорода в алюминии и в сплаве алюминия с 5% Si. В качестве среды применялся молекулярный водород и водяной пар. Ниже приведены значения растворимости водорода в алюминии ($см^3$/100 $г$) в зависимости от газовой среды:

Водород сухой	0,73
Водород влажный	3,53
Аргон влажный	1,82

Как видно из приведенных данных, содержание водорода в металле, обработанном влажным водородом, а также влажным аргоном, в несколько раз превышает объем водорода в металле, обработанном сухим водо-

родом. Кроме того, обычно между данными, полученными в результате насыщения алюминия молекулярным водородом, и практическими данными всегда существует большое расхождение и вторые во много раз превышают первые. Очевидно, это — следствие взаимодействия расплава не с молекулярным водородом, а с водяным паром.

Продуктом диссоциации водяного пара, диффундирующим в расплав, является не только водород, но и кислород. Поскольку кислород в результате диффузии образует новые фазы (Me_nO_m), концентрирующиеся на поверхности расплава, то последние, в свою очередь, оказывают влияние на скорость диффузии и градиент концентрации водорода и кислорода в расплаве.

Таблица 10

Содержание водорода и окиси алюминия в алюминии и сплавах алюминия с кремнием

Металл или сплав	Содержание водорода V_{H_2} $см^3/100$ $г$	Содержание Al_2O_3, %
А00	0,60	0,0010
Al— 1% Si	1,20	0,0012
Al— 2% Si	1,15	0,0015
Al— 5% Si	1,30	0,0040
Al— 9% Si	1,30	0,018
Al—11% Si	1,48	0,023

Поэтому при проведении автором исследования влияния некоторых легирующих компонентов в алюминиевых сплавах (кремния, меди, цинка) предполагалось взаимодействие алюминия и сплавов с водяным паром, находящимся в атмосфере печи [9].

Эксперименты осуществлялись следующим образом: из алюминия одной плавки готовили в электропечи сплавы, содержащие разное количество кремния, меди, цинка. Из этих сплавов при температуре 720° С отбирали вакуумные пробы, пробы на излом, на газовый анализ по методу горячей вакуумной экстракции и на химический анализ для определения окиси алюминия.

Поскольку во всех случаях условия плавки практически были аналогичными, изменение содержания водорода и окиси алюминия в сплавах должно быть результатом действия легирующих элементов и их соединений с газами.

Влияние кремния. Данные по содержанию водорода и кислорода (окиси алюминия) в алюминии и сплавах алюминия с кремнием приведены в табл. 10.

При сопоставлении данных было выявлено, что уже 1% кремния вызывал повышение содержания водорода вдвое по сравнению с чистым алюминием. Дальнейшее увеличение содержания кремния приводит к росту, правда незначительному, количества водорода. То же наблюдается и в отношении кислорода.

Технологические и вакуумные пробы показывают, что с увеличением степени легирования алюминия кремнием процесс газовыделений при кристаллизации усиливается.

Поскольку процесс растворения водорода в алюминии эндотермический, то растворимость с понижением температуры падает. Следовательно, кремний понижает растворимость водорода в алюминии при кристаллизации, способствуя тем самым образованию газовых пор в отливках.

Сопоставляя данные газового анализа и анализа на окись алюминия, можно наблюдать определенную зависимость между содержанием водорода и кислорода в сплавах. Например, в чистом алюминии водорода 0,60 *см*^{3}/100 *г* и окиси алюминия 0,001% (по массе); в сплаве алюминия с 5% Si водорода 1,30 *см*^{3}/100 *г* и окиси алюминия 0,004% (по массе). Еще больше окиси алюминия в сплавах алюминия с 9 и 11% Si [0,023% (по массе)].

Влияние меди. Содержание водорода и окиси алюминия в алюминии и сплавах алюминия с медью приведено в табл. 11.

Газовый анализ показал скачок концентрации водорода при введении в алюминий 1% меди.

Большему объему водорода соответствует увеличение содержания окислов.

В отличие от кремния медь не снижает растворимости водорода в алюминии, что видно по вакуумным пробам.

Следует учесть, что медь взаимодействует с водяным паром эндотермически, поэтому процесс происходит только при высоких температурах и мало активен. С этой точки зрения медь не может заметно влиять на состояние равновесия системы Al(Cu) — H_2O.

Влияние цинка. Данные о содержании водорода и кислорода в сплавах алюминия с цинком приведены в табл. 12.

При 0,5% Zn концентрация водорода несколько увеличилась. При дальнейшем повышении концентрации цинка содержание водорода в сплавах не меняется. Количество кислорода также практически мало меняется при содержании цинка от 0,5 до 2,5%.

Вакуумные пробы показали высокую плотность сплавов алюминия с цинком. Следовательно, цинк при содержании более 0,5% не влияет на растворимость водорода и кислорода в алюминии. Возможно, в этом заключается действие окисной пленки. Кроме того, образование паров цинка над расплавом препятствует адсорбции других газов, подобно тому, как это происходит в медных сплавах [10]. Как и при диффузии газов через многослойные металлические пластины, отмечается преемственность свойств металлов в сплавах при взаимодействии с простыми и сложными газами.

Таблица 11

Содержание водорода и окиси алюминия в алюминии и сплавах алюминия с медью

Металл или сплав	Содержание водорода V_{H_2} *см*³/100 *г*	Содержание Al_2O_3, %
А00	0,60	0,001
Al—1% Cu	2,00	—
Al—3% Cu	1,60	0,0030
Al—5% Cu	2,10	0,0060
Al—7% Cu	1,98	0,01
Al—9% Cu	1,80	0,008

Чем активнее металл, тем в большей степени, при прочих равных условиях, он способствует активизации процессов адсорбции и диффузии газов в сплавах. Такой металл, как медь, адсорбирующая водяной пар эндотермически, не повышает растворимости водорода в сплаве с алюминием. Малоактивные металлы — цинк и кремний — также мало влияют на диффузию водорода в алюминии. Возможно, при этом влияет окисная пленка, содержащая окислы соответствующих металлов.

Таблица 12

Содержание водорода и окиси алюминия в алюминии и сплавах его с цинком

Металл или сплав	Содержание водорода V_{H_2} *см*³/100 *г*	Содержание окиси алюминия, %
А00	0,60	0,001
Al—0,5% Zn	1,14	0,023
Al—1% Zn	0,96	0,0016
Al—1,5% Zn	1,28	0,0020
Al—2,0% Zn	1,24	0,0020
Al—2,5% Zn	1,36	0,0025

В целом приведенные данные позволяют сказать, что такие легирующие компоненты в алюминиевых

сплавах, как медь, цинк, кремний, на степень газонасыщенности влияют практически мало. Однако, поскольку кремний активно понижает растворимость водорода в затвердевающих отливках, а следовательно, способствует образованию газовых пор в изделиях, особенно необходимо бороться с газовой пористостью в отливках из сплавов на алюминиево-кремниевой основе.

Влияние условий хранения

Поскольку адсорбция — начало газонасыщения, очевидно, что условия хранения, контакт шихтовых материалов с газами и водой должны оказывать большое влияние на содержание в расплаве газовых включений. Этому факту часто не придают должного значения, что приводит к загрязнению сплавов неметаллическими включениями.

Приведем результаты одного опыта. Чушки из сплава АЛ4, приготовленного одновременно в электрической печи, выдерживали параллельно на открытом воздухе (под снегом), во влажной камере и в помещении с обычной атмосферой. По истечении 30 дней чушки переплавляли при температуре 715° С в электропечи без флюса и сплав исследовали на газосодержание [11].

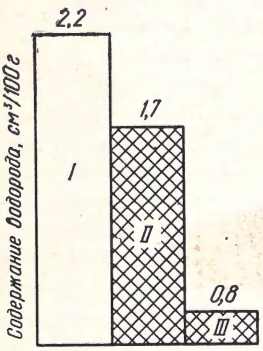

Рис. 5. Влияние условий хранения на содержание водорода в алюминиевом сплаве:

I — во влажной камере; *II* — под снегом; *III* — в сухом помещении

Как видно на рис. 5, образцы сплава, находящегося на открытом воздухе и во влажной камере, характеризуются большим содержанием водорода, нежели образцы сплава, хранившиеся в сухом помещении. Причиной этого нужно считать усиленную адсорбцию воды алюминием, находившимся на воздухе и в камере влажности.

Газовый анализ сплава, проведенный по методу горячей вакуумной экстракции, показал, что количество водорода в сплаве, *см*³/100 *г*, хранившемся на воздухе, в два раза, а в сплаве, нахо-

дившемся в камере влажности, в три раза больше, чем в сплаве, который был в сухом помещении:

Камера влажности	2,2
Под снегом	1,7
Сухое помещение	0,8

Больший эффект дает хранение во влажной атмосфере образцов сплава АЛ4, предварительно дегазированного в вакууме при $p = 1 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* Ниже показано влияние продолжительности выдержки во влажной атмосфере на содержание водорода в образцах из сплава АЛ4, предварительно дегазированного в вакууме:

Продолжительность, *ч*	12	48	120
V_{H_2}, *см*^{3}/100 *г*	20,16	28,0	29,81

Влияние печных агрегатов

Получение чистых сплавов зависит от типа печи и способа обогрева. В зависимости от масштаба и характера литья, доступности того или иного вида топлива или электроэнергии плавку алюминиевых сплавов производят в тигельных печах с нефтяным или газовым обогревом, пламенных отражательных печах, электропечах сопротивления, индукционных электропечах.

По данным ряда исследователей, одним из основных источников попадания газов в расплав является печная атмосфера. Так, Аллен и Хьют указывают, что содержание водяных паров в электропечи сопротивления не превышает 0,8%, между тем как в мазутных печах оно доходит до 16,4%. Таким образом, наиболее благоприятная атмосфера для насыщения расплава водородом и образования окислов создается в мазутных печах и наименее благоприятная — в электрических печах сопротивления.

Были проведены следующие опыты: готовый сплав переплавляли параллельно в электропечи и в газовом горне. После доведения температуры расплава до 715° С брали вакуумные пробы, пробные отливки и образцы для газового анализа. Опыты показали, что плавка в газовом горне вызывает повышенную пористость сплава по сравнению с плавкой в печи с электрообогревом. Плавка в газовом горне под слоем флюса из карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl$) толщиной 1—2 *мм* улучшает качество

сплава. Анализ методом горячей вакуумной экстракции также показал, что количество водорода, *см*³/100 *г*, в сплаве АЛ4 после плавки в электропечи и газовом горне под флюсом значительно меньше, чем после плавки в газовом горне без флюса:

Электропечь	1,05
Газовый горн:	
под флюсом	1,05
без флюса	2,50

Увеличение пористости сплава после переплавки в газовом горне может быть объяснено действием паров воды, образующихся при сгорании водорода и углеводорода, содержащихся в светильном газе. Плавка в газовых печах повышает окисляемость сплава, что было подтверждено специальными плавками сплава АЛ9 в электропечи и горне без флюса и под флюсом. Для защиты применяли флюс, состоящий из 45% NaCl, 40% NaF, 15% KCl.

Флюс в количестве 10% засыпали одновременно с шихтой. Сплав перегревали до температуры 750° С и выдерживали в течение 1 *ч*. Затем снимали шлак и сплав разливали в изложницы. Расплавление сплава и нагрев до температуры 750° С в горне продолжались 2—2,5 *ч*, в электропечи — 3—3,5 *ч*.

Данные плавок в горне и в электропечи, приведенные на рис. 6, показывают, что при плавке в горне, где расплав подвергается действию топливных газов, выход годного понижается, несмотря на то, что сплав в горне быстрее достигает заданной температуры. Применение флюса способствует увеличению выхода годного вследствие снижения потерь из-за окисления расплава. Поэтому при плавке в тигельных стационарных печах необходимо предусматривать защиту расплава от контакта с продуктами сгорания топлива. Лучшие результаты

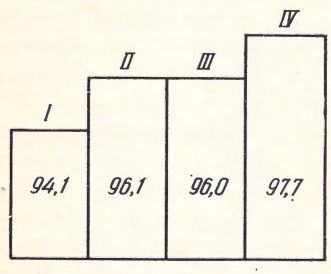

Рис. 6. Выход годного в зависимости от условий плавки (сплав АЛ9):

I и *II* — плавка без флюса соответственно в горне и электропечи; *III* и *IV* — то же, под флюсом

дает плавка в тигельных поворотных печах (колеманах), где топливные газы не соприкасаются с расплавом. Продукты сгорания топлива в таких печах омывают стенки тигля и уходят в боковую верхнюю часть печи, где имеется специальное отверстие для отвода газов.

Значительно более чистые сплавы получаются в электропечах сопротивления. Эти печи благодаря ряду преимуществ (сравнительно высокая производительность, меньшая окисляемость металла по сравнению с печами с нефтяным или газовым обогревом, незначительное поглощение газов расплавом и т. д.) завоевали прочное место в промышленности. Однако, как показал производственный опыт, наименьшее содержание неметаллических включений наблюдается в сплавах, приготовленных в индукционных низкочастотных печах. Основное преимущество печей такого типа — быстрота плавки, что, очевидно, и обусловливает меньшее содержание водорода в сплавах по сравнению со сплавами, приготовленными в электрических печах других конструкций.

Если сплав АЛ4, приготовленный в электропечи, содержал 1,0—1,5 *см*³ водорода на 100 *г*, то из сплава, приготовленного в индукционной печи, было экстрагировано 0,8—1,0 *см*³ водорода. В то же время следует учитывать возможность загрязнения расплава окислами, скапливающимися преимущественно в нижних слоях расплава, примыкающих к зоне печи, где расположены каналы.

Наконец, источником попадания в сплавы не только водорода, но и других примесей может быть футеровка печей. При соприкосновении расплавленного металла или сплава с футеровкой печи возможно растворение ее вследствие химического взаимодействия по реакциям: $2\,Al + 3\,MeO \rightleftarrows Al_2O_3 + 3\,Me$; $Mg + MeO \rightleftarrows MgO + Me$ и т. п. Процесс сопровождается разрушением футеровки и загрязнением расплава шлаковыми включениями.

По данным А. А. Пирогова и В. П. Ракиной [12], в результате годовой эксплуатации набивной футеровки индукционных печей для плавки и рафинирования алюминиевых сплавов происходит резкое изменение состава футеровки, особенно в рабочей зоне (рис. 7).

Большинство огнеупорных материалов представляет собой смесь окислов различных металлов (кальция, маг-

ния, алюминия, кремния, железа и др.). Если эти окислы в ряду теплот образования расположены ниже глинозема, то будет происходить разложение футеровки с выделением менее активных, чем алюминий, металлов. Анализ химического состава продуктов взаимодействия алюминиевого расплава и огнеупорной кладки печей показал присутствие в кладке (со стороны металла) 3,61% Si; 0,65% Fe; 0,13% Mn; 0,011% Cr; 0,33% Zn; 63,3% Al_2O_3 и т. д.

Для предотвращения взаимодействия огнеупорной футеровки печей с расплавом необходимо изготовлять ее из окислов, изменение свободной энергии образования

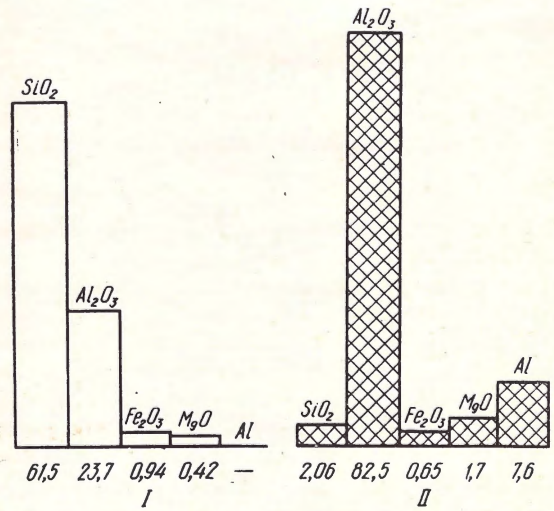

Рис. 7. Изменение состава футеровки в процессе плавки:

I — состав исходной футеровки; *II* — состав отработанной (1 год) футеровки

которых выше, чем глинозема. Из промышленных огнеупоров для футеровки плавильных печей с этой точки зрения наиболее подходят магнезитовый и шамотный кирпичи [13]. Магнезит в меньшей степени, чем шамот, склонен к взаимодействию с алюминиевыми расплавами. Поэтому для повышения чистоты расплава от твердых неметаллических включений целесообразно в качестве

футеровочного материала печей применять не шамот, а магнезит с основой из окиси магния, изменение свободной энергии образования которой выше, чем окиси алюминия.

При достаточно стабильном тепловом режиме работы печей магнезитовая футеровка растрескивается незначительно или вообще не растрескивается, а чистота расплава существенно возрастает.

Влияние температуры, продолжительности нахождения расплава в печи, влажности атмосферы и инструмента

Повышение температуры алюминия и его сплавов приводит к повышению растворимости водорода в алюминии. В интервале рабочих температур растворимость водорода в алюминии составляет 0,5 *см*^{3}/100 *г*, с повышением температуры до 800—900° С растворимость возрастает. Для алюминиевых сплавов растворимость водорода в интервале температур 660—750° С составляет примерно 1—2 *см*^{3}/100 *г*. Эта величина с повышением температуры увеличивается.

Поскольку растворимость газов в алюминиевых сплавах увеличивается с повышением температуры, перегрев расплава приводит к загрязнению его неметаллическими включениями. Анализы плавок сплава АЛ4 в индукционной печи емкостью 800 *кг* при разных температурах показали, что при температуре 680° С найдено $0{,}54 \cdot 10^{-3}$% водорода и 0,05% окиси алюминия. После нагрева до 720° С содержание неметаллических включений практически не изменилось: $0{,}48 \cdot 10^{-3}$% водорода, 0,056% окиси алюминия. При 800° С содержание водорода в расплаве достигало $0{,}97 \cdot 10^{-3}$%, а содержание окиси алюминия было равно 0,08%. Таким образом, сплав, нагретый до 800° С, по сравнению со сплавом, нагретым до 680° С, содержит почти в два раза больше водорода и окиси алюминия.

Практикой давно уже установлено, что выдержка расплава в печи приводит к насыщению его неметаллическими включениями. Максимальная скорость плавки и минимальная выдержка расплава в печи перед разливкой способствуют сохранению чистоты расплава от неметаллических включений.

В табл. 13 приведены данные о содержании водорода в сплаве АЛ6 в зависимости от продолжительности выстаивания при температуре 800° С и влажности воздуха 16 *г/м*³ [14, 15].

Таблица 13

Содержание водорода в сплаве АЛ6 в зависимости от продолжительности выдержки в жидком состоянии, *см*³/100 *г*

Время взятия пробы	Номер плавки					
	1	2	3	4	5	среднее
Сразу после хлорирования	0,05	0,06	0,10	0,04	0,05	0,060
После выдержки, *ч*						
2	0,05	0,05	0,12	0,07	0,06	0,070
3	0,07	0,08	0,13	0,07	0,06	0,082
4	0,05	0,08	0,10	0,08	0,08	0,078
5	0,09	0,07	0,12	0,06	0,10	0,088
6	0,10	0,09	0,14	0,09	0,09	0,102
7	0,08	0,09	0,14	0,09	0,10	0,10
8	0,09	0,10	0,15	0,11	0,10	0,11

Примечание. Сплав предварительно хлорирован, газовый анализ проведен по методу А. П. Гудченко.

Особенно неблагоприятно при перегреве расплава сказывается влажность печной атмосферы. Так, увеличение влажности воздуха с 2 до 12 *г/м*³ при температуре 680° С повышает интенсивность газопоглощения в два раза, а при 768° С — в четыре раза. Повышенная влажность воздуха сказывается и при перемешивании и разливке расплава, когда в глубину его с поверхности ванны попадают частицы окисной пленки.

Согласно имеющимся данным, если после замешивания пленки содержание водорода в сплаве АЛ6 при влажности воздуха 5 *г/м*³ составляло 0,124 *см*³/100 *г*, то при влажности печной атмосферы 15 *г/м*³ оно повысилось до 0,23 *см*³/100 *г*. При выдержке этого сплава после замешивания пленки в течение 6 *ч* содержание газа увеличилось до 0,32 *см*³/100 *г* [15].

Газонасыщенность расплава повышается при применении холодных раздаточных ковшей и плавильного инструмента. На поверхности этих предметов адсорбировано некоторое количество водяного пара, который при

контакте с расплавом разлагается, выделяя водород и образуя окись алюминия.

В табл. 14 показано влияние температуры ковшей на газонасыщенность сплава АЛ6 [16].

Таблица 14

Изменение содержания газа в сплаве АЛ6 в зависимости от температуры ковшей, $см^3/100$ г

Абсолютная влажность атмосферного воздуха, $г/м^3$	Продолжительность пребывания сплава в печи, ч							
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Температура ковша 100—200° С								
5,0	0,1	0,02	—	0,03	—	0,06	0,10	0,14
7,7	0,01	0,05	0,08	0,10	0,17	0,55	—	—
9,0	0,01	0,02	0,15	0,42	0,69	0,82	—	—
11,0	0,01	0,05	0,25	0,54	0,75	—	—	—
12,0	0,10	0,23	0,39	0,55	—	—	—	—
Температура ковша 750—800° С								
5,0	—	—	0,01	—	0,2	0,03	0,06	—
7,7	—	—	0,02	0,04	0,08	0,20	0,30	—
9,0	—	0,02	0,06	0,18	0,28	0,37	0,50	—
11,0	0,02	0,04	0,08	0,28	0,40	0,51	—	—
12,0	0,04	0,08	0,19	0,30	0,42	0,55	—	—

Учет приведенных в этом разделе факторов тем более важен, что выдержка расплава в печи и замешивание в него окисной пленки при зачерпывании расплава ковшами производится и после рафинирования, что снижает чистоту сплавов.

Влияние размеров шихты

Практика работы литейных цехов показывает, что потери металла от окисления бывают больше при малогабаритной шихте. Например, по данным Цеерледера, потери металла в зависимости от характера шихты распределяются следующим образом: чушки — 2%, крупногабаритный лом — 3%, тонкие листы в пакетах — 4%, фольга в пакетах — 10%.

Наши исследования также показали, что чем мельче шихта, тем больше потери от окисления. При плавке в газовой печи шихты с удельной поверхностью $\frac{S}{p} =$ $=0{,}13$ *см²/г* окисной плены образовалось 1,2% к массе шихты. При плавке шихты того же сплава с удельной поверхностью 2,2 *см²/г* количество окислов на поверхности возросло до 2,5%. Увеличение удельной поверхности расплава приводит также к повышению съема шлаков:

Удельная поверхность, *см²/г* .	0,002	0,028	0,05
Съем шлака, *г/см²*	1,3	7,1	8,0

Влияние модифицирования

Как известно, модифицирование силуминов производится смесью галоидных солей натрия и калия. Наши опыты показали, что модифицирование при литье в песчаные формы приводит к дополнительному насыщению расплава неметаллическими включениями.

Влияние модифицирования на пористость литья определяли следующим образом. Из сплава, модифицированного 1; 2 и 3% к массе шихты двойного модификатора, отливали технологические пробы и образцы отбирали на газовый анализ; одновременно производили отливку и немодифицированного сплава. Для удаления влаги соли предварительно прокаливали при температуре 600° С в течение 12 *ч*. Модификатор вводили в расплав при температуре 810° С, расплав выдерживали под слоем солей 12 *мин*, затем охлаждали до 700° С и заливали в формы.

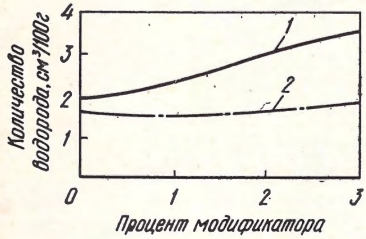

Рис. 8. Влияние модифицирования и материала формы на содержание водорода в сплаве АЛ4:

1 — литье в землю; *2* — литье в кокиль

Заливку производили в песчаные формы и кокиль. Для получения при заливке в песчаные формы и кокиль близких скоростей кристаллизации последний предва-

рительно подогревали до 600° С. Полученные данные показывают, что в то время как отливки, получаемые при литье в кокиль, во всех случаях остаются плотны-

Таблица 15

Среднее количество водорода V_{H_2}, *см*³/100 *г*, в сплаве АЛ4 в зависимости от процента модификатора и материала формы

Отношение модификатора к массе шихты, %	Литье в кокиль	Литье в песчаные формы
0	1,6	1,9
1	1,5	2,3
2	1,6	3,0
3	1,8	3,5

Таблица 16

Изменение содержания водорода и окиси алюминия в сплаве АЛ4 в зависимости от обработки в жидком состоянии

Состояние сплава	Содержание неметаллических включений, % (по массе)	
	$H_2 \cdot 10^{-3}$	Al_2O_3
До рафинирования	0,50	0,014
После рафинирования	0,35	0,012
После модифицирования	0,60	0,018

ми, отливки в песчаные формы по мере увеличения в расплаве количества модифицирующих солей становятся все более пористыми (рис. 8).

Газовый анализ также фиксирует возрастание количества водорода в расплаве, залитом в песчаные формы, с увеличением процента модификатора (табл. 15).

Присутствие модификатора сказывается на степени пористости отливок только при литье в песчаные формы. Это, по-видимому, объясняется тем, что в данном случае, помимо основной реакции между алюминием и водой, протекает реакция между влагой, находящейся в форме, и натрием, выделяющимся при модифицировании:

$$2Na + H_2O = Na_2O + H_2.$$

Таким образом, при введении модификатора, помимо основной реакции между алюминием и водой, вызывающей газонасыщенность, создается дополнительный источник выделения водорода. После модифицирования возрастает в расплаве и содержание окиси алюминия. В табл. 16 приведены результаты определения содержа-

ния водорода и окиси алюминия в сплаве АЛ4 после рафинирования хлористым цинком и последующего модифицирования двойным модификатором.

Если сопоставить цифры в табл. 16, то можно заметить, что после модифицирования содержание водорода и окиси алюминия возрастает.

Этот недостаток усугубляется тем, что модифицирование, непосредственно предшествующее заливке сплава в формы, при рафинировании газами и хлористыми солями проводится обязательно после рафинирования, и поэтому образующиеся при модифицировании неметаллические включения остаются в расплаве, переходя в отливки.

Многолетней практикой применения двойного и тройного модификатора установлено, что рафинированные такими методами расплавы после модифицирования вновь насыщаются водородом и загрязняются окислами, в основном окисью алюминия. Во избежание этого используют универсальный флюс, сочетающий модифицирующие и рафинирующие свойства, или проводят рафинирование в вакууме после модифицирования.

Влияние материала формы

Практикой установлено, что отливки, полученные в песчаных формах, более пористы, чем детали, отлитые в стержни и особенно в металлические формы — кокили. Для проверки и уточнения этого были проведены следующие опыты. Сплав АЛ4, приготовленный в электропечи, при температуре 715° С заливали одновременно в подогретый до 600° С чугунный кокиль, подсушенную песчаную форму (сушилась при 200° С в течение 12 *ч*), сырую песчаную форму и песчаные стержни. Полученные при этом образцы исследовали на содержание в них газов.

Полученные отливки по степени пористости можно разместить в следующем порядке: наибольшая пористость в отливках в сырые песчаные формы, менее пористые отливки — в подсушенные песчаные формы и в стержневые формы и наименее пористые — кокильные отливки.

Повышенная пористость при литье в песчаные формы объясняется взаимодействием между расплавом и водой,

находящейся в стенках формы. Приведенные ниже данные подтверждают, что с увеличением содержания воды в формовочной смеси пористость сплава и его газонасыщенность возрастают:

Содержание воды в формовочной смеси, %	5,0	6,0	8,0
Количество водорода, $см^3/100$ г	1,51	2,52	3,1

Образцы, отлитые в кокиль, содержали 1,27 $см^3/100$ г.

Таким образом, отчетливо выявляется зависимость степени газовой пористости в отливках из алюминиевых сплавов от влажности стенок формы. Чем больше содержание воды в материале формы, тем больше газонасыщенность расплава и пористость отливок. Исходя из этого рекомендуется строго контролировать содержание влаги в формовочных смесях и применять, если это допускает технологический процесс, сушку внутренних полостей песчаных форм или сухие облицовочные смеси. Наиболее целесообразным мероприятием следует считать переход с литья в песчаные формы на литье в кокиль. К числу преимуществ этого вида литья относится также и получение отливок повышенной плотности. При этом повышенная плотность объясняется не только изменением условий кристаллизации, но и в равной мере снижением содержания газов в отливках. Так, например, сплав АЛ9 до удаления газов имел плотность 2,507 $г/см^3$, после удаления газов плотность его увеличилась до 2,60 $г/см^3$.

При невозможности перейти на кокильное литье (опытное производство, малое число отливаемых деталей и пр.) необходимо придерживаться минимально допустимого количества воды в формовочной смеси — примерно 4—5%, обеспечивающего ее удовлетворительную формуемость.

Разумеется, не все приведенные здесь факторы равнозначны. Если печные агрегаты, модифицирование и материал формы являются основными факторами, то такие факторы, как влажность атмосферы и инструмента, по сравнению с ними имеют второстепенное значение. Однако не учитывать их — значит идти на снижение качества изделий. Условия, предусматривающие наиболее правильный выбор агрегатов, материалов и методов, можно назвать профилактическими, или предупреди-

тельными мероприятиями. Эти мероприятия являются первой ступенью в процессе получения качественного алюминиевого литья.

IV ЗАЩИТА РАСПЛАВА

Защита расплава является второй ступенью в процессе получения качественного алюминиевого литья и должна осуществляться путем изоляции его поверхности от контакта и химического взаимодействия с печной атмосферой. Состояние поверхности расплава оказывает решающее влияние на адсорбцию и диффузию газов. Поверхность может быть активной или пассивной по отношению к газам, что зависит от химического состава фаз на границе раздела металл (сплав) — газ.

Создание пассивной поверхности расплава может быть достигнуто двумя путями:

1) образованием защитной пленки из окислов металлов, входящих в состав сплава. Этот процесс назван нами «защитным легированием»;

2) покрытием поверхности расплава смесями солей. Такие смеси называются защитными флюсами.

Защитное легирование

Способ основан на том, что окисные пленки некоторых металлов, с отношением молекулярного объема пленки к атомному объему металла, на котором пленка возникала, больше единицы, характеризуются значительной плотностью. Такие пленки мало проницаемы для многих газов, в частности для кислорода, являющегося основным источником образования твердых неметаллических включений в отливках из алюминиевых сплавов.

В итоге реакции алюминия с кислородом воздуха или с газообразными окислами, находящимися в воздухе (H_2O, CO_2, SO_2 и пр.), на поверхности расплавленного металла образуется пленка окиси алюминия (γ-Al_2O_3). При температуре 700—800° С эта пленка довольно плотная и тормозит диффузию кислорода в расплавленный алюминий, что, как известно, позволяет осуществлять процесс плавки алюминия и некоторых его сплавов, например с кремнием, медью, цинком, не прибегая к другим методам защиты.

Окисные пленки подобных сплавов при температуре выше 700° С имеют структуру γ-Al_2O_3, хотя параметр решетки этого соединения меняется, по-видимому, вследствие образования твердого раствора $Al_2O_3 \cdot MeO$ [15].

Наряду с ними существуют такие сплавы, которые не могут быть достаточно эффективно защищены собственной окисной пленкой. К ним относятся прежде всего сплавы систем Al — Mg и Al — Mg — Si.

Установлено, что пленка на поверхности сплавов алюминия, содержащих свыше 1% Mg, состоит только из окиси магния. Пористая, рыхлая пленка из окиси магния не способна предохранить расплав от контакта и взаимодействия с окружающей газовой атмосферой. Поэтому сплавы систем Al—Mg и Al—Mg—Si, приготовленные без применения методов защиты, негодны к употреблению из-за содержания в них большого количества твердых неметаллических включений. Особенно часто встречаются такие включения в массивных частях отливок. Они обычно окрашены в желто-бурые темные тона и называются «чернотой». Носителем «черноты» является сложное химическое соединение типа шпинели R'' $(R'''O_2)_2$, где R'' — Mg, Fe, Zn, Mn; R''' — Al, Fe, Cr.

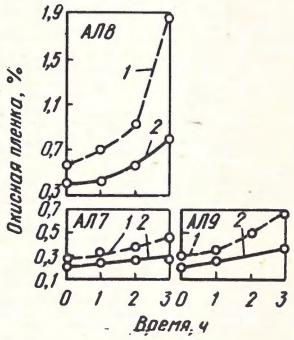

Рис. 9. Зависимость окисляемости сплавов от времени выдержки:

1 — без защитного легирования; *2* — с добавкой 0,005% Be

Цвета шпинелей в зависимости от примесей меняются от белого до темно-зеленого и черного. Так, одна из разновидностей шпинелей — плеонаст с химическим составом $[(Al, Fe''')\ O_2]_2$ $[Mg, Fe'']$ имеет черную окраску. Применение защитного флюса (карналлит, карналлит + + плавиковый шпат) в известной мере предохраняет от возникновения черноты. Однако достаточно полно гарантирует защиту расплава от окисления только легирование его бериллием.

Были проведены плавки сплавов без бериллия и с малыми добавками бериллия. Плавки проводили в электро-

печи сопротивления, сплав перегревали до 750° С и выдерживали при этой температуре 1, 2 и 3 *ч*. Затем с поверхности расплава снимали окисную пленку, после чего его охлаждали и взвешивали. Полученные данные приведены на рис. 9.

Как видно из приведенных данных, добавка бериллия в количестве 0,005% резко снижает окисляемость сплавов, в состав которых входит магний. Введение в расплав 0,03—0,07% Be обеспечивает чистоту расплава от твердых неметаллических включений благодаря образованию на зеркале ванны плотной бериллиево-магниевой пленки окиси. Метод легирования бериллием уже в течение ряда лет применяется для защиты от окисления литейных сплавов на основе системы Al—Mg.

Нет никаких сомнений в том, что метод защитного легирования (и не только бериллием) найдет широкое применение. Нам кажется, что целесообразно использовать его при плавках в пламенных печах большой емкости, где защита флюсами из-за больших поверхностей и массы расплава крайне затруднительна, а опасность загрязнения и потери из-за окисления возрастают.

Флюсы

Флюсы играют важную роль в металлургии алюминиевых сплавов. Основное назначение их — создать на поверхности расплава химически пассивный слой, а также удалить твердые и газообразные неметаллические включения.

Флюсы для плавки алюминиевых сплавов обычно представляют собой смеси галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Такие смеси удобны в употреблении потому, что на их основе можно получать композиции флюсов с меньшей плотностью и более низкой температурой плавления, чем у алюминиевых сплавов. Установлено также, что присутствие фторидов (NaF, CaF_2, Na_3AlF_6) придает флюсам рафинирующую способность.

Вообще нужно отметить, что число флюсов, описанных в литературе, велико, однако природа их была изучена недостаточно. Солевые смеси подбирали эмпирически, без учета физико-химических свойств. Имелись крайне ограниченные данные о влиянии химического состава флюсов на их свойства, об их адсорбционных и раство-

ряющих способностях в отношении неметаллических включений, а также о физических свойствах. Отсутствие этих данных не позволяло классифицировать и совершенствовать флюсы в зависимости от назначения. Поэтому одновременно с разработкой и внедрением новых флюсов были проведены также исследования свойств флюсов в зависимости от химического состава.

Прежде чем перейти к изложению результатов этих исследований, необходимо коротко остановиться на связи между химическим составом некоторых солевых смесей и их поверхностными свойствами. Эти данные [17, 18], хотя и получены применительно к электрометаллургии алюминия, были использованы при разработке и анализе свойств новых флюсов для плавки алюминиевых сплавов, поскольку рассматриваемые соли относятся к числу тех же галоидных солей, которые входят в состав алюминиевых флюсов.

Поверхностные свойства некоторых солевых смесей

Поверхностный слой расплавленной соли отличается по своим свойствам от основной массы. Ионы или молекулы на поверхности расплава испытывают одностороннее притяжение нижележащих частиц. В связи с этим поверхностный слой ионов или молекул оказывает давление на солевой плав, сжимая его.

Для того чтобы увеличить поверхность расплавленной соли, нужно затратить некоторую работу, преодолеть ионные или молекулярные силы. Как известно, работа, необходимая для образования 1 $см^2$ новой поверхности расплавленной соли при условии, что образование поверхности происходит изотермически и обратимо, называется поверхностным натяжением и обозначается σ, $дин/см^2$.

Установлено, что на единицу поверхности жидкости (1 $см^2$) приходится некоторый избыток энергии, называемый поверхностной энергией F. Поверхностная энергия связана с поверхностным натяжением уравнением

$$\sigma = F - T\frac{d\sigma}{dt}.$$

Исследование поверхностного натяжения расплавленных солей на границе с газовой фазой показало четко выраженную зависимость между этой характеристикой и формулой соли.

Расплавленные соли с молекулярной кристаллической решеткой (CCl_4, $SiCl_4$, $AlCl_3$, $BiCl_3$) характеризуются меньшим поверхностным натяжением, чем ионные расплавы (LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$ и др.). Если, например, $\sigma_{SiCl_4} = 16{,}9$ *дин/см*^{2}, $\sigma_{BiCl_3} = 66{,}2$ *дин/см*^{2}, то $\sigma_{KCl} = 97{,}4$ *дин/см*^{2}, $\sigma_{MgCl_2} = 138$ *дин/см*^{2}.

В группе щелочных металлов поверхностное натяжение понижается от LiCl к CsCl вследствие возрастающего размера катиона: Li — 0,70 Å; Na — 0,98Å; K — 1,33Å. В результате уменьшается количество ионов в поверхностном слое, а следовательно, и давление этого слоя на ионы, находящиеся внутри расплава.

Расплавленные хлориды щелочноземельных металлов с удвоенным зарядом катионов (Me^{2+}) отличаются бо́льшим поверхностным натяжением, чем хлориды щелочных металлов (Me^{+}).

Увеличение радиуса анионов при постоянном катионе также снижает поверхностное натяжение расплавленной соли. В качестве примера приведем значение σ галоидных солей натрия (радиус аниона от F к I постепенно увеличивается): NaF — 199 *дин/см*^{2}; NaCl — 113,8 *дин/см*^{2}; NaBr — 105,8 *дин/см*^{2}; NaI — 75,2 *дин/см*^{2}.

Мерилом поверхностного натяжения расплавленной соли на границе с твердой фазой служит краевой угол смачивания капли этой соли, находящейся на твердой поверхности. Если $\theta < 90°$, то расплавленная соль хорошо смачивает поверхность, поверхностное натяжение у такой соли низкое; соль, характеризующаяся $\theta > 90°$, относится к числу поверхностно неактивных и практически твердую поверхность не смачивает. Такая соль, следовательно, характеризуется большим поверхностным натяжением.

Среди чистых фторидов щелочных металлов наибольшим краевым углом смачивания на угле характеризуется фторид лития LiF — $\theta = 134°$ (1000° С), затем NaF — 75° и, наконец, KF — 49°.

В металлургических процессах приходится встречаться с явлениями поверхностного натяжения на границе двух жидких фаз: расплавленная соль — расплавленный металл (сплав).

В уже цитированной работе исследовалось поведение капли расплавленного карналлита ($KMgCl_3$) и хлори-

стого лития (LiCl) на поверхности расплавленного свинца. Исследование позволяет сделать очень важный вывод о том, что продолжительность жизни капель расплавленных $KMgCl_3$ и LiCl на расплавленной металлической поверхности близка к продолжительности жизни капель этих хлоридов на твердых металлических поверхностях. Это говорит о том, что расплавленная металлическая поверхность смачивается расплавленными солями примерно в той же степени, что и твердая металлическая поверхность. Поскольку флюсы являются смесью солей, важно было получить представление о зависимости поверхностных свойств флюсов от их состава.

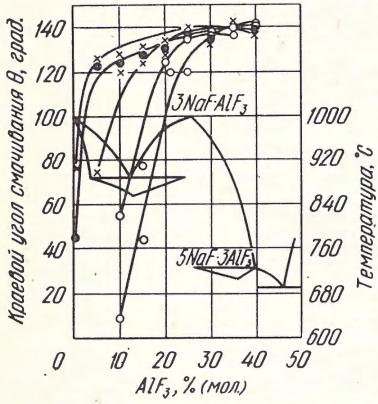

Рис. 10. Диаграмма состав — смачивание системы NaF—AlF_3

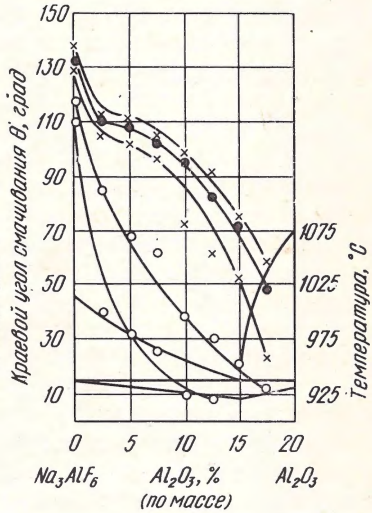

Рис. 11. Диаграмма состав — смачивание системы Na_3AlF_6—Al_2O_3

Поверхностное натяжение солевых смесей, таких как NaCl — KCl, KCl — $MgCl_2$, NaF — AlF_3, зависит от поверхностного натяжения исходных солей. Диаграммы состав — смачивание систем NaF — AlF_3 и Na_3AlF_6 — Al_2O_3 на смесях разного химического состава (рис. 10, 11) подтверждают это весьма важное для нас положение. Так, с повышением содержания AlF_3 увеличивается краевой угол смачивания и продолжительность жизни капли. Капля чистого фтористого натрия полностью впи-

тывается в графит через 60 *сек* от момента перехода сфероида в жидкое состояние, а капля криолита (25% AlF_3, 75% NaF) впитывается только через 720 *сек*. В то же время при избытке NaF, как видно из диаграммы, краевой угол смачивания уменьшается. Это указывает на то, что NaF в системе $NaF - AlF_3$ является поверхностно активным веществом, а AlF_3 — в данном случае поверхностно неактивным.

В системе $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$ повышение содержания Al_2O_3 в расплаве уменьшает краевой угол смачивания и снижает продолжительность жизни капли. Если $\theta_{Na_3AlF_6}$ (1000° С) = 134°, то $\theta_{Na_3AlF_6} + 1{,}75$ Al_2O_3 (1000° С) = 47°. Следовательно, Al_2O_3 (O^{2-}) в расплавленной системе $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$ является поверхностно активным веществом, уменьшает краевой угол смачивания (и поверхностное натяжение расплава) на границе с углем. Однако Al_2O_3 (O^{2-}) в той же системе, но на поверхности алюминия играет роль поверхностно неактивного вещества, повышая краевой угол смачивания смеси.

Преемственность свойств солей в солевой смеси подтверждается также поведением фторидов щелочных и щелочноземельных металлов на поверхности криолитового расплава. Добавка LiF (Li^+) не улучшает смачивающей способности криолита, фторид натрия и особенно фторид калия понижают краевой угол смачивания. Иначе говоря, фториды натрия и калия являются в данном случае поверхностно активными веществами.

Такое поведение солей, несомненно, может быть объяснено различными величинами ионных радиусов.

Добавки фторидов магния, кальция и бария уменьшают эффект смачивания под влиянием поверхностно активных NaF и KF. Наибольший краевой угол смачивания обусловлен введением фтористого магния. Это становится понятным, если сравнить величины радиусов катионов Mg^{2+}—0,78Å, Ca^{2+}—1,06Å, Ba^{2+}—1,43Å. Ионы магния малого радиуса в большем количестве размещаются в поверхностном слое расплава, что увеличивает поверхностное натяжение.

В целом по вопросу поверхностных свойств солей важно отметить, что расплавленные хлориды при прочих равных условиях лучше смачивают твердые (и, очевидно, жидкие) поверхности, чем фториды соответствующих ме-

таллов. Это объясняется большим размером радиуса Cl^- (1,88 Å) по сравнению с радиусом F^- (1,31 Å), вследствие чего пограничный слой расплавленной соли в хлоридах не так прочно связан с внутренними частицами, как во фторидах.

По возрастанию степени смачивания твердой поверхности фториды и хлориды щелочных металлов можно расположить в следующем порядке: LiF (LiCl) → NaF (NaCl) → KF (KCl).

Смачивающая способность хлоридов и особенно фторидов щелочноземельных металлов крайне невелика. У хлоридов двухвалентных металлов некоторое возрастание смачивающей способности наблюдается в порядке $MgCl_2 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow BaCl_2$ также в соответствии с увеличением радиусов катионов.

При добавлении фторидов к хлористым солям повышается поверхностное натяжение, пленка на поверхности солевого плава делается более прочной; краевой угол смачивания солевой смеси увеличивается.

Анализ приведенных данных позволил сделать следующий основной вывод: свойства солевых смесей (флюсов) в значительной степени зависят от свойств солей, образующих эту смесь. Это положение легло в основу работ по созданию и классификации флюсов для плавки алюминиевых сплавов.

Защитные и рафинирующие флюсы

Такие флюсы наряду с определенными химическими свойствами (пассивность к газам печной атмосферы, к футеровке печей, к металлам, образующим сплав, и пр.) должны обладать целым рядом физических свойств. К этим свойствам в первую очередь относятся поверхностное натяжение, несмачивание расплавленным флюсом расплавленного сплава, смачивание расплавленным флюсом твердых неметаллических включений. К числу важных требований относятся также способность рафинировать расплав от неметаллических включений, минимальная гигроскопичность, температура плавления и плотность ниже, чем у алюминиевых сплавов.

Основное влияние на выход годного при плавке и на чистоту расплава по неметаллическим включениям оказывают поверхностные свойства флюсов. Чем ниже поверхностное натяжение флюса, чем лучше смачивает он

окисную пленку на расплаве, тем эффективнее защищает расплав от окружающей атмосферы. Наряду с этим смачивающая способность флюса в отношении расплава должна быть минимальной, чтобы обеспечить полное отделение расплава от флюса при разливке.

В качестве защитных флюсов для алюминиевых сплавов применяют смеси галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов, пассивных по отношению к большинству металлов.

Поскольку поверхностные свойства солей в ряде случаев сохраняются в солевых системах, многообразие нужных свойств обеспечивается применением многокомпонентных флюсов. Вводя в солевую смесь соли с разными значениями поверхностного натяжения, можно регулировать поверхностное натяжение солевой смеси. Например, чем больше поверхностно активных солей присутствует во флюсе, тем ниже его поверхностное натяжение и тем лучше он в целом защищает расплав.

Смачивающая способность хлоридов и в особенности фторидов щелочноземельных металлов мала. Поэтому основой защитных флюсов для плавки алюминиевых сплавов должны быть хлориды калия и натрия. Смеси этих солей обладают низкой температурой плавления и малым краевым углом смачивания ($\theta < 90°$).

Так как отделение от расплава флюсов с малым краевым углом смачивания затруднительно и флюс может вместе с расплавом попасть в отливку, к смеси хлоридов добавляют небольшое количество какой-либо фтористой соли. Фтористые соли повышают поверхностное натяжение флюса на границе с расплавом и способствуют отделению его от расплава. Присутствие фторидов упрочняет пленку флюса. Фториды, особенно криолит, оказывают на алюминиевые сплавы также рафинирующее действие.

Как показали работы В. А. Ливанова, М. В. Шарова и др., обработка алюминиевых сплавов флюсом, содержащим криолит, способствует удалению из расплава газообразных и твердых неметаллических включений.

А. И. Беляевым и др. была опубликована работа по изучению действия флюса, состоящего из 39% NaCl, 50% KCl, 6,6% Na_3AlF_6, 4,4% CaF. Они указали, что основная рафинирующая роль во флюсе принадлежит криолиту.

Для рафинирования алюминиевых сплавов от газов

и окислов применяют большое количество флюсов, содержащих криолит. Адсорбирующее действие криолита в отношении окиси алюминия известно давно и объяснений не требует. Дегазирующее действие флюсов, содержащих криолит или другие фториды, объясняется тем, что такие флюсы, адсорбируя твердые включения, способствуют одновременно удалению из расплава водорода, образующего с частицами окиси алюминия комплекс $Al_2O_3 — H_2$. Однако не исключена возможность дегазирующего действия флюса также вследствие термической диссоциации криолита.

Известен опыт промышленного применения следующих покровно рафинирующих флюсов.

1. Высококриолитового, состоящего из 47% KCl, 30% NaCl, 23% Na_3AlF_6. Флюс предложен В. А. Ливановым и В. Р. Штейнингер для рафинирования и дегазации деформируемых алюминиевых сплавов систем Al — Cu — Mg; Al — Mg — Zn — Cu и др. и успешно заменяет газообразный хлор. Этот флюс был опробован на литейном сплаве АЛ4 и дал отличные результаты. Все крупногабаритные детали, отлитые из сплава АЛ4, рафинированного высококриолитовым флюсом, по микро- и макроструктуре и механическим свойствам полностью отвечают требованиям (табл. 17).

Таблица 17

Механические свойства образцов, вырезанных из деталей (сплав рафинирован высококриолитовым флюсом)

№ детали	Литье	Механические свойства		
		$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	НВ кГ/мм²
1	В кокиль	23,3	3,5	84
2		25,6	3,9	90
3		22,7	6,3	78
4		24,6	3,9	87
5	В песчаные формы	23,5	4,5	83
6		22,4	5,9	77
	По ТУ на образцах, вырезанных из деталей	17,3	1,5	65

2. Старейшего флюса для плавки алюминиевых сплавов, а также переплавки отходов, состоящего из 39% NaCl, 50% KCl, 6,6% Na_3AlF_6 и 4,4% CaF_2.

Этот флюс зарекомендовал себя на сплавах систем Al — Si, Al — Si — Mg, Al — Cu, Al — Si — Cu.

Сопоставляя составы обоих флюсов, можно сделать вывод, что высококриолитовый флюс должен обладать большими рафинирующими способностями, поскольку он содержит больше криолита. Поэтому он пригоден для рафинирования сплавов и этих систем, а не только сплавов системы Al — Si.

3. Флюса на основе хлористого магния, используемого при плавке сплавов систем Al—Mg и Al — Mg — Si. Раньше применяли флюс, содержащий 80% $KMgCl_3$ и 20% CaF_2. Однако следует считать более рациональным применение флюса с повышенным содержанием фторида: 60% $KMgCl_3$ и 40% CaF_2.

Для сплавов с повышенным содержанием магния, где твердые неметаллические включения состоят в основном из окиси магния, другие флюсы непригодны.

Это легко объяснить тем, что MgO адсорбируется хорошо только хлористым магнием, который обеспечивает, следовательно, рафинирование таких сплавов.

4. Универсальных флюсов, оказывающих одновременно защитное, рафинирующее и модифицирующее действие на сплавы на основе системы Al — Si.

Универсальные флюсы

Ранее мы говорили о влиянии, которое оказывает модифицирование на образование газовой пористости и твердых неметаллических включений в отливках.

Эффективным средством борьбы с этим дефектом мог быть метод одновременного модифицирования и рафинирования. Нужно было разработать такой универсальный флюс, который обладал бы способностью не только измельчать структуру алюминиевокремниевых сплавов, но и удалять как имевшиеся до, так и образовавшиеся в процессе модифицирования неметаллические включения.

При разработке универсального флюса к нему предъявляли следующие требования: 1) он должен оказывать такое же модифицирующее действие, как двойной или тройной модификатор; 2) должен рафинировать от твер-

дых неметаллических включений и дегазировать расплав не хуже, чем хлористый цинк или хлористый марганец.

Согласно изложенным выше положениям, всем этим требованиям может удовлетворить флюс, содержащий фтористый натрий и хлористые соли натрия и калия, например флюс типа двойного или тройного модификатора.

Такие флюсы содержат модифицирующую соль (NaF), обладают значительной поверхностной активностью, так как в их состав входят хлориды щелочных металлов, и способны хорошо защищать расплав от соприкосновения с окружающей атмосферой. Рафинирующая способность такого флюса может быть усилена введением криолита.

Было очевидно, что эффективное модифицирование можно обеспечить при сохранении соотношения между фтористым натрием и хлоридами, существующее в применяемых модификаторах. Для того чтобы установить оптимальное содержание криолита, были проведены следующие опыты. К двойному модификатору добавляли 5, 10, 15 и 20% криолита. Обработку флюсом проводили на сплаве АЛ4 по обычной технологии, принятой при модифицировании двойным модификатором.

Криолит не снижает эффект модифицирования сплава АЛ4. Во всех случаях после обработки сплава модификатором, содержащим криолит, эффект модифицирования наблюдался. Рафинирующее действие флюса возрастает по мере увеличения количества криолита до 15%. Дальнейшее увеличение содержания криолита эффекта не дает. Механические свойства отдельно отлитых образ-

Таблица 18

Механические свойства отдельно отлитых образцов из сплава АЛ4, модифицированного универсальным флюсом

№ образца	Механические свойства			№ образца	Механические свойства		
	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	НВ, кГ/мм²		$\sigma_в$ кГ/мм²	δ, %	НВ, кГ/мм²
1	26,2	4,6	85	5	29,0	4,6	90
2	27,6	5,0	93	6	27,2	4,0	93
3	27,6	5,3	95	По ГОСТу	23,0	3,0	65
4	26,9	4,6	92				

цов и образцов, вырезанных из отливок сплава АЛ4, модифицированного таким флюсом, приведены в табл. 18 и 19.

Таблица 19

Средние значения механических свойств образцов, вырезанных из деталей, отлитых из сплава АЛ4, обработанного универсальным флюсом в зависимости от методов литья

№ отливки	Механические свойства			№ отливки	Механические свойства		
	$\sigma_в$ кГ/мм²	δ, %	НВ, кГ/мм²		$\sigma_в$ кГ/мм²	δ, %	НВ, кГ/мм²
Литье в кокиль				4	24,0	5,1	79
1	22,5	6,1	73	5	25,0	5,5	83
2	25,2	5,7	66	6	24,0	5,3	83
3	26,2	4,4	87	7	24,9	5,3	83
4	27,8	5,7	90	8	22,4	2,6	80
				9	23,5	3,0	84
Литье в песчаные формы				10	26,1	2,8	88
				11	25,8	4,3	89
1	25,2	2,3	89	12	27,9	4,2	94
2	26,3	3,1	90	13	21,0	4,4	72
3	22,6	4,4	79	14	21,6	4,5	77

По химическому составу, макро- и микроструктурам все детали отвечают предъявляемым требованиям.

Аналогичные опыты были проведены на сплавах АЛ2 и АЛ9. Установлено, что универсальный флюс модифицирует, рафинирует и дегазирует сплавы АЛ2 и АЛ9, а также рафинирует и дегазирует сплав АЛ5.

Если пористость исходного сплава АЛ9 до обработки универсальным флюсом соответствовала III — IV баллам, то после обработки флюсом балл пористости снизился до I — II.

В табл. 20 и 21 приведены значения механических свойств образцов (отдельно отлитых и вырезанных из деталей) сплавов АЛ9 и АЛ5, обработанных универсальным флюсом.

Обращают на себя внимание высокие свойства образцов из сплава АЛ5 после рафинирования универсальным флюсом.

Была проверена рафинирующая способность универсального флюса с применением метода горячей вакуум-

ной экстракции. Опыты проводили со сплавом АЛ9 в производственных условиях. Сплав в количестве 3 *т* готовили в электропечи, где его рафинировали хлористым цинком. Затем расплав переливали в миксеры и обрабатывали универсальным флюсом. Содержание водорода (*см*³/100 *г*) в расплаве до и после рафинирования показано ниже:

До рафинирования	3,56
После рафинирования $ZnCl_2$	2,67
После рафинирования универсальным флюсом	1,4

Результаты исследований позволили установить первый вариант состава универсального флюса № 1: 60% NaF, 25% NaCl, 15% Na_3AlF_6. Плотность в жидком состоянии 1,8 *г*/*см*³, температура плавления 850° С [19].

Таблица 20

Механические свойства прилитых и отдельно отлитых образцов из сплава АЛ9, обработанного универсальным флюсом (образцы испытывали без термической обработки)

№ образца	Механические свойства		№ образца	Механические свойства	
	$\sigma_в$, *кГ*/*мм*²	δ, %		$\sigma_в$, *кГ*/*мм*²	δ, %
Прилитые образцы			*Отдельно отлитые образцы*		
1	18,5	12,3	1	17,2	8,3
2	18,5	10,0	2	16,3	7,8
3	17,3	10,3	3	15,0	4,7
4	17,8	10,5	4	16,3	7,0
5	18,3	11,6	5	16,7	6,0
6	17,8	10,8	6	16,3	4,6
7	17,2	11,0			
8	17,8	11,0			
Среднее	17,8	10,0	Среднее	16,3	6,4
			по ГОСТу (не менее)	16,0	2,0

Высокое значение температуры плавления обусловливало применение флюса № 1 в тех случаях, когда для заливки деталей требовался значительный перегрев расплава. Для расплавов, заливаемых при средних температурах, разработан универсальный флюс № 2, состоящий

из 45% NaCl, 40% NaF, 15% Na_3AlF_6, с температурой плавления 730° С.

Универсальный флюс № 3 с температурой плавления 715° С и плотностью 1,68 *г/см*^{3} применяется при наиболее низких температурах. Состав его: 30% NaF, 50% NaCl, 10% KCl, 10% Na_3AlF_6.

Положительные результаты работы с универсальным флюсом позволили усовершенствовать технологию обработки жидкого металла; в заводских условиях было проведено сравнительное исследование влияния флюсов и хлора (с целью замены хлора) на качество отливок из алюминиевых сплавов. Результаты этих исследований [20] приведены ниже.

Таблица 21

Среднее значение механических свойств образцов, вырезанных из деталей сплава АЛ5, обработанного универсальным флюсом (литье в кокиль)

№ детали	Механические свойства		
	$\sigma_в$, *кГ/мм*^{2}	δ, %	*НВ*, *кГ/мм*^{2}
1	26,0	1,5	100
	27,5	1,5	100
	27,5	2,0	102
2	27,5	0,5	104
	26,0	2,0	97
	27,5	1,5	103
3	26,0	1,0	96
	28,5	2,0	111
4	27,5	1,5	102
	25,0	1,5	97
	27,0	1,5	101
Среднее	27,0	1,5	—
По ГОСТу (не менее)	15,0	0,5	—

Сплавы АЛ1, АЛ3 и АЛ5. Для рафинирования этих сплавов применяли хлор и высококриолитовый флюс. Процесс обработки хлором проводился при температуре 680° С в течение 8—10 *мин*, а высококриолитовым флюсом при 750° С и продолжительности 12—14 *мин*.

Для всех этих сплавов в том и другом случае эталон пористости составлял 1—2, состояние структуры было нормальное.

По результатам рентгеновского просвечивания, макро- и микроструктуре, пробам на излом все детали, отлитые в землю и кокиль из сплавов АЛ1, АЛ3 и АЛ5, рафинированные флюсом, полностью отвечают предъявляемым требованиям. Средние механические свойства отдельно отлитых образцов из этих сплавов в зависимости

от технологии обработки расплава приведены в табл. 22 и соответствуют ГОСТу.

Таблица 22

Изменение механических свойств отдельно отлитых образцов из сплавов АЛ1, АЛ3 и АЛ5 в зависимости от метода рафинирования расплава (среднее из 10 плавок)

Метод рафинирования расплава			АЛ1*		АЛ3				АЛ5	
			режим Т5		режим Т1		режим Т5		режим Т5	
рафинирующее средство	температура, °С	продолжительность, *мин*	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %
Хлор	680	8—10	32,7	0,9	18,8	0,8	24,0	0,6	23,4	1,2
Высококриолитовый флюс	750	12—14	31,7	0,9	18,2	1,2	24,6	1,2	24,1	1,4
По ГОСТ 2685—63	—	—	20,0	0,5	17,0	1,0	21,0	—	20,0	—

* Отдельно отлитые образцы в кокиль.

Разбор металла из раздаточной печи при литье в кокиль продолжается 2—3 *ч*. Поэтому были взяты под контроль расплавы сплавов АЛ1 и АЛ3, которые отливались сразу после рафинирования и через 1, 2 и 3 *ч*. Заметного ухудшения качества литья и увеличения пористости на макроструктурах деталей при выстаивании в течение 3 *ч* не происходит. Содержание газов в сплавах АЛ1 и АЛ3 в зависимости от метода рафинирования и времени выстаивания сплава в раздаточной печи приведено в табл. 23.

Содержание газов в сплавах АЛ1 и АЛ3 в зависимости от метода рафинирования практически одинаково. Заметного увеличения газосодержания при выстаивании этих сплавов в печи при температуре 720° С не происходит.

Универсальный флюс значительно лучше, чем хлор, рафинирует сплав АЛ3 от окисных плен. При рафинировании хлористым цинком наблюдается максимальное количество окисных плен, при рафинировании флюсом —

Таблица 23

Содержание газов в сплавах АЛ1 и АЛ3 в зависимости от метода рафинирования и времени выстаивания в раздаточной печи

Технология обработки расплава			Количество водорода, $см^3/100$ г		Время выдержки расплава в раздаточной печи[1]
рафинирующее средство	температура, °С	продолжительность, мин	АЛ1	АЛ3	
Хлор	680	8—10	0,48	—	До рафинирования
			0,50	0,36	Сразу после рафинирования
			0,44	—	Через 1 ч
			0,44	0,46	Через 2 ч
			0,49	—	Через 3 ч
Хлористый цинк	680	5—8		0,34	Сразу после рафинирования
				0,34	Через 1 ч
				0,52	Через 2 ч
Высококриолитовый флюс	750	12—14	0,45	0,52	До рафинирования
			0,50	0,34	Сразу после рафинирования
			0,40	0,46	Через 1 ч
			0,45	0,48	Через 2 ч
			0,42	—	Через 3 ч

[1] Расплав выдерживался в раздаточной печи при температуре 720° С.

минимальное. Количество окисных плен при рафинировании сплава АЛ5 флюсами уменьшается в большей степени, чем при хлорировании.

Сплавы АЛ2, АЛ4 и АЛ9. Для рафинирования этих сплавов применяли хлор и универсальный флюс. Результаты исследования макро- и микроструктуры представлены в табл. 24.

По результатам рентгенопросвечивания, макро- и микроструктуре, пробам на излом все детали, отлитые из сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9, рафинированных флюсом, полностью отвечают предъявленным требованиям и по качеству не уступают деталям, отлитым из этих сплавов, рафинированных хлором.

Таблица 24

Изменение макро- и микроструктуры образцов сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 в зависимости от технологии обработки расплава

Технология обработки расплава			АЛ2		АЛ4		АЛ9	
рафинирующее средство	температура, °С	продолжительность, *мин*	балл пористости	состояние микроструктуры	балл пористости	состояние микроструктуры	балл пористости	состояние микроструктуры
Хлор Двойной модификатор	680 800	8—10 12—14	1—3	Модифицированная	1	Модифицированная	1—2	Модифицированная
Универсальный флюс	800	12—14	1—3	Модифицированная	1	Модифицированная	1—2	Модифицированная

Механические свойства отдельно отлитых образцов из этих сплавов в зависимости от технологии обработки расплава приведены в табл. 25.

Таблица 25

Изменение механических свойств отдельно отлитых образцов из сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 в зависимости от метода рафинирования расплава (среднее из 10 плавок)

Метод рафинирования расплава			АЛ2 (литые)		АЛ4 (Т4)		АЛ9 (литые)	
рафинирующее средство	температура, °С	продолжительность, *мин*	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %
Хлор . . . . . Двойной модификатор	680 800	8—10 12—14	15,2	6,9	25,9	4,1	—	—
Универсальный флюс	800	12—14	16,6	7,9	25,7	4,8	17,4	2,8

Согласно данным, приведенным в табл. 25, средние механические свойства отдельно отлитых образцов из сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9, отлитых с применением универсального флюса, соответствуют Государственному стандарту.

Изломы технологических проб сплава АЛ2 содержат большее количество окисных плен при обработке расплава хлором.

Технологические пробы сплава АЛ9 показали, что при обработке расплава флюсом наблюдается значительное уменьшение окисных плен.

Применение флюса в качестве рафинирующего средства для сплавов марок АЛ2, АЛ4 и АЛ9 позволяет дегазировать эти сплавы в такой же степени, как и хлором. Сплавы, рафинированные флюсом, содержат меньшее количество окисных плен, чем сплавы, рафинированные хлором.

Таким образом, универсальный флюс по дегазирующим и рафинирующим свойствам не уступает лучшему из адсорбционных рафинирующих средств — газообразному хлору, являясь в то же время во много раз менее токсичным.

В целом по выбору покровно-рафинирующих и модифицирующих флюсов можно сделать следующие рекомендации:

1. В качестве покровного флюса для всех сплавов, кроме сплавов систем Al — Mg и Al — Mg — Si, применять флюс состава: 39% NaCl, 50% KCl, 6,6% Na_3AlF_6, 4,4% CaF_2.

2. В качестве покровно-рафинирующего флюса для сплавов тех же систем применять высококриолитовый флюс следующего состава: 47% KCl, 30% NaCl, 23% Na_3AlF_6.

3. В качестве покровно-рафинирующего флюса для сплавов системы Al — Mg и Al — Mg — Si применять флюс состава: 60% $MgKCl_3$ и 40% CaF_2.

4. В качестве специальных покровно-рафинирующих и модифицирующих флюсов для сплавов на основе системы Al—Si применять универсальные флюсы.

V ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮСОВ[1]

Флюсы, обладающие оптимальными защитными и рафинирующими свойствами, были подвергнуты подробному физико-химическому исследованию.

При выборе флюсов учитывался их химический состав, в частности содержание фторидов, которые, как показали предыдущие исследования, играют основную роль при рафинировании сплавов от неметаллических включений. Так, высококриолитовый флюс (далее мы условно будем называть его флюс № 1) содержит 23% криолита. Универсальный флюс № 1 (условно флюс № 2) на 75% состоит из фтористых солей; универсальный флюс № 3 (условно флюс № 3) по содержанию фтористых солей занимает промежуточное положение. Изучение этих флюсов позволило, таким образом, определить влияние на их свойства химического состава в целом и каждого ингредиента в отдельности.

Растворимость окиси алюминия

Флюсы составляли из чистых солей. Окись алюминия (γ-модификация+бемит) была получена путем амальгамации алюминия. При этом поверхность пластины слегка травили 10%-ным раствором азотной кислоты, затем азотнокислой ртутью. После травления поверхность пластины покрывали металлической ртутью. В результате амальгамирования плотная окисная пленка, покрывающая алюминий, разрушалась и алюминий энергично окислялся кислородом воздуха.

Полученную окись алюминия в виде бемита для перевода в γ-Al_2O_3 прокаливали при 750—800° С. Растворимость окиси алюминия во флюсах определяли следующим способом: исследуемый флюс насыпали в платиновый тигель, который помещали в нагретую до 1000° С тигельную печь; над рабочим пространством печи устанавливали электрическую лампочку с рефлектором. В расплав вводили окись алюминия и выдерживали его при температуре 1000° С, периодически размешивая платиновой мешалкой. Полная растворимость окиси алюми-

[1] Исследования проводились совместно с Е. А. Жемчужиной и Г. Н. Тарасенко.

ния подтверждалась прозрачностью расплава при просвечивании и отсутствием видимого осадка на дне тигля. Полученные данные приведены в табл. 26.

Таблица 26

Растворимость γ-Al_2O_3 во флюсах

№ флюса	Состав флюса	Содержание γ-Al_2O_3, %	Состояние расплава
1	47% KCl, 30% NaCl, 23% Na_3AlF_6	0	Прозрачный
		1	На дне тигля осадок
		0,7	На дне тигля очень маленький осадок
		0,66	Прозрачный
		0,68	На дне тигля очень маленький осадок
2	60% NaF, 25% NaCl, 15% Na_3AlF_6	0	Прозрачный
		2	Осадок
		1,9	»
		1,8	»
		1,7	Почти все растворилось, расплав слегка мутный
		1,65	Прозрачный
3	50% NaCl, 10% KCl, 30% NaF, 10% Na_3AlF_6	0	Прозрачный
		1	»
		1,1	»
		1,2	»
		1,3	На дне тигля небольшой осадок
		1,25	Расплав мутный

Из данных табл. 26 видно, что исследуемые флюсы обладают низкой растворяющей способностью по отношению к окиси алюминия. Флюс № 1 растворяет примерно 0,66% (по массе) γ-Al_2O_3. Во флюсе № 2 растворяется около 1,65% (по массе) γ-Al_2O_3. Флюс № 3 способен перевести в раствор приблизительно 1,2% (по массе) окиси алюминия.

Таким образом, с увеличением содержания хлоридов натрия и калия, не растворяющих окись алюминия, растворяющая способность флюсов падает. Несколько боль-

шую растворяющую способность по сравнению с флюсом № 1 имеют флюсы № 2 и № 3, так как в них больше фторидов.

Смачивание флюсами окиси алюминия

Для исследования были применены химически чистые соли: NaCl, KCl и AlF_3. Пластинки из окиси алюминия были приготовлены из γ-Al_2O_3 + бемит путем горячего прессования в графитовой прессформе под давлением 100 *ат* и температуре 1700° С. После прессования пластинки обжигали при 1200° С на воздухе для удаления механически попавших частичек графита. Таким образом, γ-Al_2O_3 была переведена в α-модификацию.

После обжига пластинки шлифовали до получения полированной поверхности. Приготовленные таким образом пластинки из окиси алюминия почти не имели наружных пор.

Смачивание окиси алюминия флюсами изучали оптическим методом на воздухе. А. И. Беляев и Е. А. Жемчужина исследовали смачивание γ-Al_2O_3 флюсом, состоящим преимущественно из хлоридов натрия и калия с 1,5% CaF или с 3—5% Na_3AlF_6. Они установили, что хлоридные флюсы очень хорошо смачивают окись алюминия. Небольшие добавки фторидов несколько повышают поверхностное натяжение флюсов на границе с окисью алюминия и расплава фтористого натрия и криолита. Поверхностное натяжение этих флюсов должно быть большим. Особенно высоким поверхностным натяжением обладает флюс № 2, содержащий 75% фторидов.

Исследование показало, что флюсы № 1, 2 и 3 достаточно хорошо смачивают окись алюминия и с такой скоростью растекаются на поверхности пластинки из окиси алюминия, что измерить во времени краевые углы смачивания не удалось. Поэтому, как и в случае хлоридных флюсов, о степени смачивания окиси алюминия этими флюсами можно судить лишь на основании продолжительности растекания.

Наибольшей смачивающей способностью в отношении окиси алюминия обладает флюс № 1 — продолжительность растекания 33 *сек.* Наихудшим образом смачивает окись алюминия флюс № 2 — продолжительность растекания 86 *сек.* Флюс № 3 занимает промежуточное

положение: продолжительность растекания его 47 *сек*. Такой порядок межфазового поверхностного натяжения этих флюсов на границе флюс — окись алюминия объясняется разным содержанием в них фторидов и хлоридов. Фториды являются поверхностно неактивными веществами и повышают поверхностное натяжение хлоридов на границе между твердой и жидкой фазой (окись алюминия — флюс). Чем больше фторидов во флюсе, тем больше его поверхностное натяжение и тем хуже смачивает он окись алюминия и расплав. Поэтому флюсы № 2 и 3 соответственно хуже смачивают окись алюминия, чем флюс № 1.

Влияние флюсов на слияние корольков сплавов

Исследование проводили на сплавах АЛ4, АЛ5, АЛ9, АЛ8, АЛ13. Отдельные корольки или шарики сплавов были приготовлены грануляцией во флюсе состава: 50% KCl, 40% $BaCl_2$ и 10% CaF_2. Наблюдения вели с помощью оптической установки, служащей для определения краевых углов смачивания.

В трубчатую печь, нагретую до 950° С, устанавливали пластинку из талькомагнезита размером 2×1,5 *см*, на которую помещали два королька сплава так, чтобы они соприкасались. Затем на поверхность корольков тотчас же (до расплавления) помещали гранулу флюса или добавляли флюс лишь спустя 5 *мин* от начала плавления корольков. Однако второй способ добавления флюсов оказался мало эффективным — корольки сплавов сливались плохо.

На рис. 12 приведены проекции корольков сплава АЛ4. Слияние проходило в присутствии флюсов № 1, 2 и 3, добавленных через 5 *мин* после расплавления корольков.

При плавлении на поверхности корольков образуется прочная окисная пленка, препятствующая слиянию отдельных частиц сплава. Под действием трех гранул флюса № 1, положенных на поверхность расплавленных и выдержанных в течение 5 *мин* корольков сплава АЛ4, корольки жидкого сплава не слились. Примерно такая же картина наблюдалась и в присутствии флюсов № 2 и 3.

Значительно лучшие результаты получаются при до-

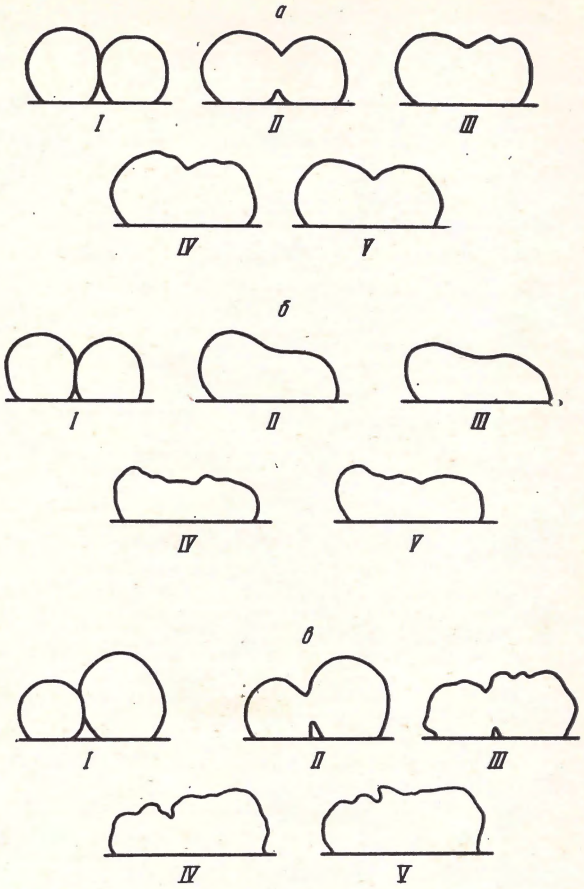

Рис. 12. Проекции корольков сплава АЛ4:

а — флюс № 1; *I* — до плавления; *II* — через 5 *мин* после расплавления без флюса; *III* — действие одной капли флюса; *IV* — действие трех капель флюса; *V* — действие четырех капель флюса; *б* и *в* — соответственно флюсы № 2 и № 3: *I* — до плавления; *II* — через 5 *мин* после расплавления без флюса; *III* — действие одной капли флюса; *IV* — действие двух капель флюса; *V* — действие трех капель флюса

бавлении флюсов к корольками до их расплавления. В этом случае корольки сплава АЛ4 сливались, образуя одну сферу при добавлении флюса № 1 через 36 *сек*, флюса № 2 через 100 *сек* и флюса № 3 через 64 *сек*.

Тем же методом было проверено слияние корольков сплавов АЛ5, АЛ9, АЛ8 и АЛ13. У всех этих сплавов наблюдалось полное слияние корольков, однако промежутки времени между началом расплавления и полным слиянием корольков в одну сферу оказались неодинаковыми и зависели от состава флюсов и сплава. Влияние флюсов на слияние корольков алюминиевых сплавов показано в табл. 27.

Таблица 27

Время от начала плавления корольков сплавов до их полного слияния или неслияния в зависимости от флюса

Марка сплава	Номер флюса		
	1	2	3
Слились полностью			
АЛ4	39	100	84
АЛ9	54	120	67
АЛ5	74	120	84
Не слились			
АЛ8	55	90	66
АЛ13	66	85	70

Из данных табл. 27 следует, что флюс № 1 оказывает наиболее благоприятное влияние на слияние отдельных корольков алюминиевых сплавов. Флюс № 3 действует примерно так же; хуже ведет себя флюс № 2 — наименее поверхностно активный, плохо смачивающий окись алюминия.

Несомненно, что эффект слияния корольков сплавов, отделение их от окисных плен зависит не только от степени смачивания флюсом окиси алюминия. На течение этого процесса оказывают влияние еще два фактора:

а) смачивание сплавами окиси алюминия,

б) влияние флюсов на смачивание сплавами окиси алюминия.

Максимальный выход чистого металла может быть получен при сочетании наименьшей смачиваемости окиси алюминия сплавом и наибольшей смачиваемости ее флюсом.

Смачивание сплавами окиси алюминия

Исследование проводили на оптической установке в атмосфере аргона. Королек сплава помещали на пластинку из окиси алюминия и устанавливали в нагретое до 900° С рабочее пространство печи. Газ подавали со скоростью 7 *л/мин*. Изменение формы сплава на пластинке фиксировали в момент плавления и затем через

каждую минуту. Для всех сплавов через 240 *сек* были получены равновесные краевые углы, величины которых не изменялись при продолжении опытов до 600 *сек* и более.

В табл. 28 приведены величины краевых углов смачивания на окиси алюминия для алюминиевых сплавов АЛ4, АЛ5, АЛ8, АЛ13 и АЛ9.

Таблица 28

Краевые углы смачивания алюминиевых сплавов на пластинке из окиси алюминия (в атмосфере аргона)

Марка сплава	Краевой угол смачивания, град.			
	через 120 *сек*	средний	через 24 *сек*	средний
АЛ4	110,111	110	100,110	105
АЛ9	113,91	102	114,85	100
АЛ5	111,103	107	109,101	105
АЛ8	116,110	113	107,113	110
АЛ13	117,110	113	115,107	111

Из данных табл. 28 видно, что наибольшее значение краевых углов смачивания ($\theta = 110—117°$) получено для сплавов АЛ8 и АЛ13.

Сплавы АЛ4, АЛ5, АЛ9 смачивают окись алюминия лучше, чем сплавы АЛ8 и АЛ13, так как содержат значительно меньше магния.

Влияние флюсов на смачивание алюминиевыми сплавами окиси алюминия

Смачивание алюминиевыми сплавами окиси алюминия в присутствии флюсов изучали на той же оптической установке, но в атмосфере воздуха.

Гранулы сплава и флюса одновременно помещали на пластинку из окиси алюминия, которую затем устанавливали в нагретую до 900° С трубчатую печь. В этом случае оказалось, что капли сплава на окиси алюминия растекались лучше, чем без добавки флюсов. Равновесные краевые углы смачивания были получены только через 420 *сек* после начала плавления сплавов. В табл. 29 приведены значения краевых углов смачивания алюминиевых сплавов на окиси алюминия в присутствии флюсов.

Из данных табл. 29 следует, что все три флюса значительно понижают поверхностное натяжение алюминиевых сплавов на границе с окисью алюминия, но больше всего флюс № 2.

Располагая описанными выше данными, можно сравнить поверхностные свойства рассмотренных нами трех флюсов, поскольку поверхностные явления, возникающие на границах флюс — окись металла — металл — флюс, оказывают существенное влияние на плавку.

Как установлено, флюс № 1 обладает сравнительно меньшим поверхностным натяжением на границе с окисью алюминия и лучше смачивает последнюю, чем флюс № 3 и особенно флюс № 2.

Таблица 29

Краевые углы смачивания алюминиевых сплавов на пластинке из окиси алюминия в присутствии флюсов № 1, 2 и 3, измеренные через 120, 240 и 420 *сек*

Марка сплава	Краевые углы смачивания, град.								
	флюс № 1			флюс № 2			флюс № 3		
	120	240	420	120	240	420	120	240	420
АЛ4	97	92	88	82	81	78	84	93	—
АЛ5	96	95	88	93	90	84	95	96	92
АЛ9	102	102	98	100	95	90	98	98	96
АЛ8	89	82	79	76	73	65	32	78	75
АЛ13	91	83	80	82	79	68	94	92	90

В соответствии с этим под действием флюсов изменяется характер смачивания окиси алюминия расплавленными алюминиевыми сплавами, так как чем больше поверхностное натяжение флюсов на границе с окислами, тем лучше последние смачиваются расплавом и тем труднее отделяются от него. Поэтому флюс № 2, обладающий наибольшим поверхностным натяжением на границе с окисью алюминия, чем оба других флюса, смачивает ее хуже, а следовательно, в меньшей степени способен ее адсорбировать.

Изучение поверхностных свойств флюсов позволило перейти к непосредственному установлению их адсорбционной способности и установить количество адсорбируемых ими окисных плен.

Адсорбционная способность флюсов

Под адсорбционной способностью флюсов следует понимать максимально возможное насыщение их различными неметаллическими включениями, при котором они еще не утрачивают своего положительного влияния на плавку. Адсорбционную способность флюсов определяли по отношению к окиси алюминия, поскольку последняя является основной составляющей твердых неметаллических включений, образующихся при плавке алюминиевых сплавов. Для изучения адсорбционной способности флюсов была принята следующая методика. 25 *г* алюминиевого сплава в виде стружки помещали в графитовый тигель, сверху насыпали 150 *г* флюса с таким расчетом, чтобы сплав во время всего опыта был изолирован от воздуха. Тигель устанавливали в нагретую до 900° С печь и выдерживали в течение 1 *ч* после расплавления сплава и флюса без перемешивания.

Таблица 30

Влияние содержания γ-Al_2O_3 во флюсе № 1 на выход годного при плавке сплава АЛ4

γ-Al_2O_3, % (по массе)	Вес слитка после испытания, *г*	Вес мелких корольков, *г*	Выход годного, %	Общий выход, %	Вес флюса после испытания, *г*	Внешний вид слитка и флюса
0,0	23,83	—	95,7	95,7	38	Слиток плотный
1,0	23,74	—	94,96	94,96	34,7	То же
3,0	20,95	1,19	83,8	92,56	26,65	Поверхность слитка негладкая
5,0	24,2	0,1	96,8	97,2	57,8	Слиток довольно правильной формы
7,0	22,5	0,65	90,0	92,6	68,5	Слиток менее правильной формы, небольшое дробление
10,0	23,83	—	95,32	95,32	—	Слиток округлой формы, на поверхности — раковины

Опыты были проведены без добавления к флюсам окиси алюминия и с добавкой последней в количестве 1, 3, 5, 7 и 10% (по массе). По окончании выдержки тигель с расплавом охлаждали, разбивали и отделяли переплав-

ленный сплав от флюса. Затем взвешивали и фотографировали полученные продукты. Взвешивание позволяло установить выход годного при плавке в зависимости от насыщения расплава окислами. Наибольший выход годного при максимальном содержании во флюсе окиси алюминия указывал на наибольшую адсорбционную способность флюса.

Визуальное исследование слитков позволило судить об отделяемости расплава от окислов в зависимости от химических составов сплавов, флюсов и содержания во флюсе адсорбированных твердых неметаллических частиц.

Таблица 31

Влияние содержания γ-Al_2O_3 во флюсе № 2 на выход годного при плавке сплава АЛ4

γ-Al_2O_3, % (по массе)	Вес слитка после испытания, г	Вес мелких корольков, г	Выход годного, %	Общий выход, %	Вес флюса после испытания, г	Внешний вид слитка и флюса
0,0	22,45	0,58	89,8	92,12	71,7	Слиток правильной формы, небольшое дробление
1,0	22,93	0,13	91,72	92,24	67,72	Слиток с неровной поверхностью
3,0	22,4	—	89,6	89,6	2,8	То же
5,0	21,4	1,4	85,6	91,6	48,45	Слиток бугристый, дробление
7,0	21,55	0,5	—	88,2	77,65	Дробление слитка
10,0	22,9	—	—	91,6	94,4	Отдельные куски, перемешанные с окислами

Результаты плавки сплава АЛ4 с флюсом № 1 приведены в табл. 30. Из данных табл. 30 видно, что увеличение содержания во флюсе № 1 до 10% γ-Al_2O_3 существенно не влияет на ход плавки. Во всех опытах этой серии были получены довольно высокие выходы сплава; даже при 10% γ-Al_2O_3 флюс № 1 обладает еще достаточно хорошей адсорбционной способностью.

Результаты, полученные после плавки сплава АЛ4 с флюсом № 2, приведены в табл. 31.

Из данных табл. 31 следует, что при плавке алюминиевого сплава АЛ4 с флюсом № 2 выходы годного ниже,

чем при плавке с флюсом № 1. Почти во всех плавках наблюдается небольшое дробление сплава. При добавлении к флюсу 5 и 10% γ-Al_2O_3 образовавшиеся после опыта слитки сплава нельзя отнести к годному продукту, так как они смешаны с окисными пленками.

Результаты, полученные после плавки алюминиевого сплава АЛ4 с флюсом № 3, приведены в табл. 32.

Таблица 32

Влияние содержания γ-Al_2O_3 во флюсе № 3 на выход годного при плавке сплава АЛ4

γ-Al_2O_3, % (по массе)	Вес слитка после испытания, г	Вес мелких корольков, г	Выход годного, г	Общий выход, %	Вес флюса после испытания, г	Внешний вид слитка и флюса
1,0	23,4	—	93,6	93,6	34,9	Слиток правильной формы
1,0	23,4	—	93,6	93,6	56,18	То же
3,0	23,35	0,1	93,4	93,8	53,35	» »
5,0	23,5	—	94,0	94,0	54,05	» »
7,0	23,55	—	94,2	94,2	52,2	» »
10,0	24,09	—	—	96,35	58,1	Слиток неправильной формы с губчатой поверхностью, плохо слит

Данные табл. 32 показывают, что на ход плавки сплава АЛ4 флюс № 3 оказывает благоприятное действие; на опытах этой серии при добавлении окиси алюминия от 1 до 10% (по массе) наблюдался высокий выход годного сплава. Только при 10% (по массе) γ-Al_2O_3 во флюсе полученный слиток оказался худшего качества. Из этих данных следует, что до содержания 10% γ-Al_2O_3 флюс не теряет своих адсорбционных свойств по отношению к окислам, образующимся в процессе плавки.

При рассмотрении кривых, характеризующих выход сплава АЛ4 при плавках с флюсами № 1, 2 и 3, видно, что флюсы № 1 и 3 ведут себя приблизительно одинаково. Флюс № 2 дает меньший выход годного сплава (рис. 13).

На рис. 14 показан выход годного при плавке сплава АЛ5 с применением флюсов № 1, 2 и 3.

Применение флюса № 3 позволяет получить более

высокий выход годного, однако следует подчеркнуть, что опыты, проведенные с флюсом № 3, не содержащим γ-Al_2O_3, дали сравнительно низкий выход годного сплава. Наименьшие значения выхода годного сплава АЛ5 получены при плавке его с флюсом № 2. При этом кривые выхода сплава после плавки с флюсами № 2 и 3, содержащими различные добавки γ-Al_2O_3, имеют максимум при содержании во флюсе 1—3% окиси алюминия, тогда

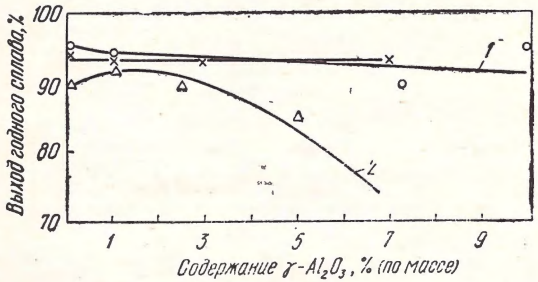

Рис. 13. Выход сплава АЛ4 в зависимости от содержания окиси алюминия во флюсах № 1 (*1*), № 2 (*2*) и № 3 (*3*)

как у кривой, полученной при плавке этого сплава с флюсом № 1, наблюдается постепенный спад по мере увеличения содержания окиси алюминия.

Флюсы № 1, 2 и 3 при плавке сплава АЛ5 характеризуются различной адсорбционной способностью. Так, для флюса № 1 содержание 10% γ-Al_2O_3 не является предельным, так как в этом случае был получен довольно высокий выход сплава (93,56%). Для флюса № 2 содержание 7% γ-Al_2O_3 уже приводило к неудовлетворительным результатам. Полученный слиток, хотя он и имел высокую массу с общим выходом 95,4%, нельзя отнести к годному сплаву. Для флюса № 3 пределом насыщения можно считать 10% γ-Al_2O_3.

На рис. 15 приведены кривые выхода сплава АЛ9 после плавки его с флюсами № 1, 2 и 3, содержащими от 1 до 10% (по массе) γ-Al_2O_3. По ходу этих кривых можно судить также об адсорбционной способности этих флюсов при плавке сплава АЛ9.

Для флюса № 1 ход кривой с увеличением содержания в нем окиси алюминия почти не меняется. Для флю-

сов № 2 и 3 кривые имеют максимум при содержании от 1 до 3% γ-Al_2O_3, затем постепенно снижаются. Однако даже при содержании во флюсе 10% γ-Al_2O_3 выход сплава достаточно высок. Кривые также показывают, что

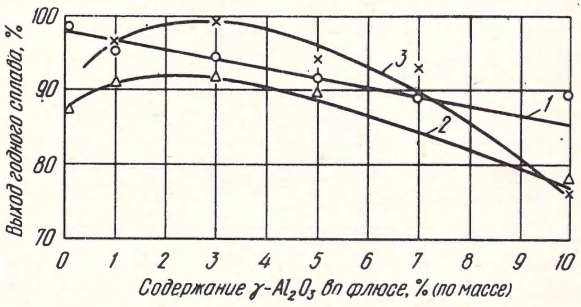

Рис. 14. Выход сплава АЛ5 в зависимости от содержания окиси алюминия во флюсах № 1 (*1*), № 2 (*2*) и № 3 (*3*)

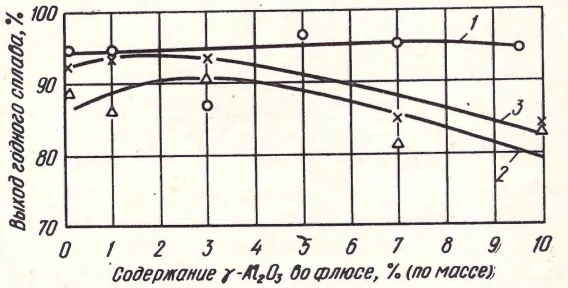

Рис. 15. Выход сплава АЛ9 в зависимости от содержания окиси алюминия во флюсах № 1 (*1*), № 2 (*2*) и № 3 (*3*)

адсорбционная способность всех трех флюсов № 1, 2 и 3 при плавке сплава АЛ9 выше, чем при плавках других рассмотренных нами алюминиевых сплавов.

VI РАФИНИРОВАНИЕ

Поскольку при адсорбции водород с Al_2O_3 образует комплекс, все методы рафинирования направлены на удаление из расплава одновременно и водорода и Al_2O_3.

Методы рафинирования делят на адсорбционные и неадсорбционные. Первые нарушают равновесие металл — комплекс только в тех зонах расплава, через которые проходит адсорбент, вторые — во всем объеме. Поэтому они эффективнее.

Взаимодействие сплавов с газами и солями при адсорбционном рафинировании

К адсорбционным методам относится обработка расплава газами и солями. Применяются инертные и химически активные газы. К числу первых прежде всего относится азот. Он чаще других инертных газов применяется для рафинирования алюминиевых сплавов.

Его действие основано на адсорбции и диффузии растворенных в расплаве других газов, в частности водорода, поскольку один газ растворяется в объеме другого, как в пустоте. Если газонасыщенный расплав находится в контакте с атмосферой, не содержащей растворенного в металле газа, то газ будет выделяться из расплава. Вместе с водородом адсорбируются также твердые неметаллические частицы, которые всплывают на поверхность ванны. Твердые частицы, которые при этом отрываются от водорода, оседают на дно.

Однако продувка азотом не сбеспечивает полной дегазации расплава. При содержании водорода в алюминии 0,3—0,4 *см*³/100 *г* его парциальное давление в пузырьке азота, проходящем через расплав под атмосферным давлением, равно приблизительно 0,1 *ат*. Следовательно, азот пропускаемый через расплав под атмосферным давлением, способен адсорбировать объем водорода, равный 10% собственного объема.

По мере снижения содержания водорода в расплаве объем удаляемого газа также снижается. Так, если в расплаве содержится 0,1 *см*³ водорода на 100 *г* металла, парциальное давление водорода станет равным 0,01 *ат* и азот сможет удалить объем водорода, соответствующий лишь 1% своего объема. Поэтому если не пропустить через расплав очень большой объем азота, то после дегазации остается определенное количество неудаленного водорода. В этом отношении значительно эффективнее действует аргон.

В качестве химически активного вещества применя-

ют газообразный хлор. В литературе встречаются указания на применение ряда хлорсодержащих соединений: четыреххлористого кремния, четыреххлористого углерода, четыреххлористого титана. Широко применяют хлористый цинк, хлористый алюминий, хлористый марганец, исследован треххлористый бор. Под руководством М. В. Шарова проведен комплекс работ по изучению действия и по применению гексахлорэтана.

Наибольшее применение нашли хлор и хлористые соли цинка, марганца, алюминия. Сущность действия хлора состоит в образовании хлористого алюминия при взаимодействии хлора и алюминия, а также хлористого водорода при взаимодействии хлора и находящегося в расплаве водорода. Хлористый алюминий, обладающий высокой упругостью пара (кипит при 180° С), находится в расплаве в парообразном состоянии, поэтому он, а также хлористый водород выделяются на поверхность. При этом на пузырьках хлористого алюминия и хлористого водорода адсорбируются пузырьки водорода и твердые неметаллические включения, связанные в комплексы.

Если рассматривать этот процесс с точки зрения явлений, происходящих на границе соприкосновения пузырька образовавшегося газа и расплава, то необходимо отметить следующее: на границе соприкосновения имеется разность парциальных давлений водорода внутри пузырька образовавшегося газа и в расплаве, поскольку давление водорода в пузырьке $AlCl_3$ или HCl в первый момент равно нулю. Парциальное давление водорода стремится выравниться по всему объему пузырька образовавшегося газа. Поэтому газ, растворенный в поверхностном по отношению к пузырьку слое расплава, начинает переходить в него. Этот процесс может продолжаться до выравнивания концентрации водорода в центре пузырька и в пограничном с ним слое расплава.

Однако поскольку при продувании хлором пузырьки $AlCl_3$ и HCl быстро выделяются в атмосферу, полного их насыщения водородом не происходит, что снижает эффективность рафинирования.

Действие хлористых солей основано на способности их к реакции $Al + 3\,MeCl = AlCl_3 + 3\,Me$, в результате которой образуется хлористый алюминий. Как и при обработке расплава хлором, рафинирующий эффект ока-

зывают пузыри хлористого алюминия, на которых адсорбируются газы и твердые включения.

Все приведенные выше методы адсорбционного рафинирования построены по одной принципиальной схеме: введение или образование в расплаве газа, всплывание пузырьков этого газа на поверхность, адсорбция других газов и твердых неметаллических частиц и удаление их из расплава.

Таблица 33

Изменение содержания водорода и окиси алюминия в сплаве АЛ4 в зависимости от рафинирующих веществ, %

Состояние сплава	$ZnCl_2$		$AlCl_3$		Cl_2	
	$H_2 \times 10^{-3}$	Al_2O_3	$H_2 \times 10^{-3}$	Al_2O_3	$H_2 \times 10^{-3}$	Al_2O_3
До рафинирования	0,53	0,060	0,38	0,072	0,52	0,065
После рафинирования	0,40	0,040	0,29	0,036	0,30	0,028

В табл. 33 приведены результаты сравнительного исследования рафинирующего действия на алюминиевые сплавы нескольких веществ. Плавки проводили в тигельных поворотных печах с нефтяным обогревом. Масса одной плавки 200 *кг*. Пробы на содержание в расплаве водорода и окиси алюминия отбирали до и после рафинирования.

Из данных табл. 33 следует, что рафинирование хлористым алюминием практически дает такой же эффект, что и рафинирование хлористым цинком, и обе соли по активности действия уступают хлору.

Учитывая, что цинк в большинстве алюминиевых сплавов является вредной примесью, а при обработке расплава хлористым цинком расплав насыщается им, рафинирование рекомендуется проводить другими методами.

Помимо химического состава рафинирующего вещества, на эффект рафинирования большое влияние оказывают такие факторы, как температура расплава, вязкость, размеры и скорость выделения рафинирующих газовых пузырьков.

Скорость всплывания пузырька рафинирующего газа

прямо пропорциональна радиусу пузырька и разности плотностей расплава и газа и обратно пропорциональна вязкости расплава. Чем выше вязкость расплавленного металла, тем труднее выделить из него неметаллические включения, так как скорость их всплывания даже при значительной разнице плотностей металла и включения замедляется. Значения вязкости алюминиевых сплавов при различных температурах приведены в табл. 34.

Таблица 34

Вязкость η, *пз*, алюминиевых сплавов при различных температурах *t*, °С

Алюминий		АЛ1		АЛ2		АЛ4		АЛ5	
t	η	*t*	η	*t*	η	*t*	η	*t*	η
800	0,0092	800	0,0132	600	0,0068	820	0,0097	800	0,0105
760	0,0104	680	0,0150	785	0,0092	780	0,0113	740	0,0134
700	0,0116	660	0,0157	740	0,0105	700	0,0123	690	0,0131
680	0,0120	650	0,0169	650	0,0114	615	0,0141		
				635	0,0119	605	0,0148		
				605	0,0124				
				580	0,0141				

Продолжение табл. 34

АЛ6		АЛ7		АЛ9		АЛ10		АЛ12	
t	η	*t*	η	*t*	η	*t*	η	*t*	η
800	0,0110	790	0,0112	800	0,0078	800	0,0088	825	0,0088
750	0,017	770	0,0115	750	0,0063	750	0,0098	800	0,0092
670	0,0125	720	0,0127	700	0,0090	700	0,0103	750	0,0102
		690	0,0133	680	0,0095	650	0,0108	700	0,0112
		680	0,0139	640	0,0100	640	0,0133	—	—

Данные табл. 34 показывают, что вязкость алюминиевых сплавов зависит от температуры и химического состава. Поэтому температурный режим необходимо устанавливать в зависимости от вязкости данного сплава при определенной температуре. Например, сплавы, близкие к эвтектическому составу (АЛ2, АЛ4), можно рафинировать при более низких температурах, чем сплавы с меньшим содержанием эвтектической составляющей или с повышенным содержанием магния.

Рафинирование от твердых неметаллических включений, основными составляющими которых являются корунд, шпинель и кварц, затрудняется из-за того, что их плотности близки по величине плотностям алюминиевых сплавов. Поэтому выделить их из расплава тем легче, чем меньше вязкость последнего.

Следовательно, для облегчения процесса рафинирования алюминиевых сплавов от твердых неметаллических включений температуру расплава необходимо повышать. Между тем, поскольку растворимость водорода в расплаве пропорциональна температуре, считалось, что рафинирование алюминиевых сплавов следует вести при наиболее низкой допустимой температуре. С целью подбора оптимальных температур рафинирования, обеспечивающих эффективное выделение из расплава газообразных и твердых неметаллических включений, были проведены опытные плавки сплава АЛ4 в индукционных печах. Масса плавки составляла 800 *кг*. После приготовления сплав подогревали до температур 690, 720 и 800° С и рафинировали при этих температурах хлористым цинком.

Пробы на газовый анализ и на содержание в расплаве окиси алюминия отбирали при тех же температурах до и после рафинирования. Полученные результаты представлены в табл. 35.

Таблица 35

Содержание водорода и окиси алюминия в сплаве АЛ4 в зависимости от температуры рафинирования, %

Состояние сплава	Температура, °С					
	690		720		800	
	$H_2 \times 10^{-3}$	Al_2O_3	$H_2 \times 10^{-3}$	Al_2O_3	$H_2 \times 10^{-3}$	Al_2O_3
До рафинирования	0,54	0,050	0,48	0,056	0,85	0,014
После рафинирования	0,35	0,050	0,24	0,040	0,51	0,012

В соответствии с данными, приведенными в табл. 35, наиболее целесообразно рафинировать сплав от газовых включений в интервале температур 690—720° С: эффект рафинирования значителен, а нагрев до 720° С еще не вызывает увеличения содержания водорода в расплаве.

Однако анализ на содержание окиси алюминия показывает, что рафинирование при 690° С эффекта не дает. Только повышение температуры расплава до 720° С позволило снизить в нем содержание окиси алюминия. При 800° С также наблюдается рафинирующий эффект.

Отсюда был сделан вывод, что для удаления газовых и твердых неметаллических включений сплавы нужно рафинировать не в интервале наиболее низких температур, так как при этих температурах окись алюминия не выделяется, а в интервале температур 720—730° С.

Рафинирование инертными газами

В этих целях обычно применяют азот или аргон. Установка состоит из баллона с инертным газом, устройства для поглощения воды, манометра и кварцевой трубки. Все элементы установки соединены между собой резиновыми трубками.

Процесс рафинирования ведут непосредственно в печах или в раздаточных тиглях. При этом газ с помощью кварцевой трубки вводят в расплав и перемещением трубки вдоль стенок печи стремятся обработать наибольший объем металла. Продолжительность рафинирования 7—10 *мин*, после чего с поверхности расплава снимают шлак и производят разливку.

Рафинирование хлором

Установка для хлорирования состоит из баллона с хлором, осушительных склянок Тищенко с серной кислотой, ртутного манометра и кварцевой трубки. Все эти элементы установки соединены между собой стационарной стальной трубкой, а в местах, требующих подвижного соединения, — резиновой трубкой. Баллон с хлором и склянками обязательно устанавливают в изолированном от литейной помещении. Процесс хлорирования ведется в тигле с крышкой, имеющей отвод отходящих газов в боров. Над тиглем необходимо устанавливать вентиляционный кожух.

Кварцевую трубку вводят в расплавленный металл таким образом, чтобы конец ее находился на расстоянии 100—150 *мм* от дна тигля. По достижении требуемой температуры металла вентиль баллона поворачивают

примерно на 1/4 оборота и наблюдают за прохождением хлора в склянках и изменением давления в манометре. По достижении давления в манометре 50—60 *мм рт. ст.* вентиль поворачивают с таким расчетом, чтобы давление повысилось до 100 *мм рт. ст.*

Обработку хлором проводят при давлении по манометру около 100 *мм рт. ст.* Продолжительность рафинирования устанавливают в зависимости от качества шихтовых материалов. При сильно загрязненной шихте длительность рафинирования увеличивают, но не выше 10—12 *мин*, во избежание роста зерен.

Для примера укажем, что длительность рафинирования хлором сплавов АЛ4 и АЛ5 до 10 *мин*, а сплавов АЛ1, АЛ7, АЛ8 — до 7 *мин*.

После хлорирования поверхность ванны очищают от шлака и производят разливку сплава.

Рафинирование хлористыми солями

Для этих целей обычно применяют хлористый цинк, хлористый марганец, реже хлористый алюминий и др.

Перед употреблением хлористый цинк необходимо переплавить, так как он очень гигроскопичен и содержит много воды. Переплавка должна производиться в железном ковше емкостью 1—3 *кг* хлористого цинка при 350—425° С. Расплавленный хлористый цинк выдерживают при этой температуре до появления на поверхности расплава белых паров.

Обезвоженный хлористый цинк выливают в сухой железный противень или в специальные металлические формочки и хранят в термостате при температуре 110—120° С. Во избежание поглощения водяных паров хлористый цинк необходимо вводить в расплав еще горячим с помощью железного колокольчика, которым одновременно перемешивают сплав.

Операцию рафинирования считают законченной после прекращения выделения из металла пузырьков газа. После рафинирования с поверхности расплава снимают шлак, сплав выдерживают не менее 5—10 *мин* и разливают по формам.

Обычно в расплав вводят хлористого цинка не более 0,1—0,2% от массы шихты, чтобы не загрязнять им алюминиевые сплавы. Взамен хлористого цинка можно

применять хлористый марганец. Последний вводят в количестве 0,05—0,1% к массе расплава. Работать с хлористым марганцем значительно удобнее вследствие его меньшей гигроскопичности. Хлористый марганец перед употреблением достаточно просушить в сушильном шкафу при температуре 110—115° С, а затем хранить в герметически закрытой посуде. Дегазацию можно осуществлять также непосредственно хлористым алюминием, количество которого, в отличие от двух первых солей, не ограничивается.

Технология рафинирования $MnCl_2$ и $AlCl_3$ аналогична технологии обработки расплава $ZnCl_2$.

При разработке режимов рафинирования хлором и хлористыми солями необходимо учитывать большое влияние, которое оказывают на эффект их действия температура и вязкость алюминиевых сплавов. Особенно следует принимать во внимание степень вязкости алюминиевых сплавов при разработке режимов рафинирования их от твердых неметаллических включений.

Таблица 36

Содержание окиси алюминия в сплаве АЛ4 после рафинирования при разных температурах

Температура сплава, °С	Содержание окиси алюминия, %	
	до рафинирования	после рафинирования
690	0,05	0,05
720	0,05	0,04
800	0,014	0,012

Результаты анализа сплава АЛ4 на содержание окиси алюминия до и после рафинирования хлористым цинком при разных температурах приведены в табл. 36.

Эти результаты показывают, что выделение из расплава окислов начинается только при 720° С. Поэтому алюминиевые сплавы целесообразно рафинировать при 720—730° С.

Воздействие на расплав неадсорбционных методов рафинирования

К неадсорбционным методам относится обработка ультразвуком, постоянным электрическим током и в вакууме.

Проблема удаления из расплава неметаллических включений становится все острее по мере увеличения емкости печей, перехода на газовый и мазутный обогрев отражательных печей при одновременном возрастании габаритов и требований, предъявляемых к отливкам. Все это вынуждает работать над созданием новых методов рафинирования, более эффективных, чем методы, основанные на адсорбции. Оптимальные результаты могут быть достигнуты при нарушении равновесия системы металл — газ — окись во всем объеме расплава, а не в отдельных участках, как практически получается в результате адсорбционного рафинирования, т. е. при введении газов или солей. Это достигается с помощью ультразвука, постоянного электрического тока и вакуума, т. е. неадсорбционных методов рафинирования.

Действие на расплав ультразвука

При прохождении упругих колебаний через жидкую среду (расплав) наблюдается явление кавитации, приводящее к разрыву сплошности в жидкой фазе и образованию пустот, в которые устремляется растворенный в жидкости (расплаве) газ. Вследствие этого упругие колебания звуковой и особенно ультразвуковой частоты способствуют формированию зародышей газовых пузырьков и стимулируют их дальнейший рост в жидкой фазе и коагуляцию до размеров, обеспечивающих активное выделение газа из жидкости (расплава).

Упругие колебания, получаемые при помощи магнитострикционного излучателя частотой 8—10 *кгц*, были использованы для дегазации оптического стекла. Ультразвуком обрабатывали сплавы алюминия с содержанием 5—7% магния. При этом был применен способ дегазации расплавов путем наложения постоянного магнитного поля на высокочастотное поле индукционной печи, в которой расплавляли металл. При таком способе обработки в расплаве в результате электродинамических сил возникали интенсивные колебания, что обеспечивало полную дегазацию расплава за 30—60 *мин* без интенсивного перемешивания.

Поиски наиболее эффективных методов рафинирования, в частности таких, которые вызывают резкое нарушение равновесия системы металл — газ — окись, при-

вели к исследованию влияния упругих колебаний в 20 *кгц* на процесс выделения водорода из некоторых алюминиевых сплавов. Одновременно изучали изменение структуры и свойств этих сплавов под воздействием ультразвука [21].

Для получения упругих колебаний ультразвуковой частоты был использован магнитострикционный способ. В качестве источника высокой частоты применяли генератор самовозбуждения на лампе ГУ-89А типа УЗГ мощностью 8 *квт* и частотой 20 *кгц*. Для преобразования электромагнитных колебаний в механические был использован магнитострикционный преобразователь типа ПМС-7, набранный из штампованных отожженных пластин пермендюра марки К50Ф2 толщиной 0,2 *мм*.

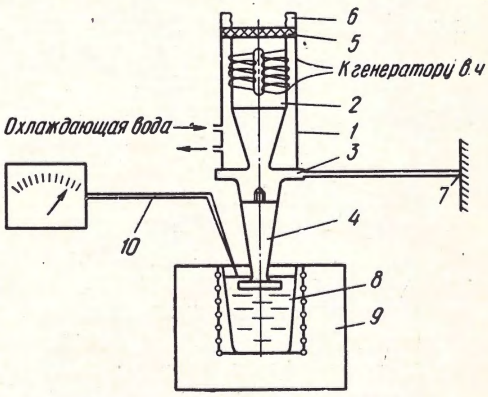

Рис. 16. Схема введения упругих колебаний в расплав: *1* — кожух; *2* — магнитный преобразователь; *3* — концентратор; *4* — вибратор; *5* — резиновый амортизатор; *6* — сильфон; *7* — крепление узла колебаний; *8* — тигель; *9* — печь; *10* — термопара

При пропускании через обмотку магнитного преобразователя переменного тока от генератора ВЧ и постоянного подмагничивающего тока от выпрямителя вибратор изменяет свои линейные размеры в такт высокочастотным колебаниям тока.

В конструкцию преобразователя ПМС-7 было введено усовершенствование с целью повышения коэффициента полезного выхода энергии упругих колебаний. Введенный в конструкцию сильфон прижимает резиновую прокладку к неработающему торцу вибратора и создает условия демпфирования колебаний нерабочего торца вибратора, который через резиновую прокладку граничит с воздухом.

Таким образом, большая часть упругой энергии, вырабатываемой в вибраторе, полезно используется для обработки расплава упругими колебаниями. На рис. 16 видно, что рабочий торец вибратора спаян с концентратором и вся система корпус — вибратор — концентратор энергично омывается водой.

Непосредственную передачу упругих колебаний в расплав осуществляют через полуволновый волновод, который монтируют в концентраторе с помощью резьбового соединения. Когда частоты тока и собственных колебаний преобразователя совпадают, наступает резонанс и амплитуда смещений достигает максимальных значений. Выход ультразвуковой энергии контролировали по току и напряжению выхода.

В данных опытах при постоянной частоте 20 *кгц* были использованы упругие колебания средней и максимальной мощности. Ориентировочно эту мощность можно оценить в 1 и 2 *ква*.

Большие трудности встретились при подборе материала для волновода при работе с алюминиевыми сплавами. Следует подчеркнуть тяжелые условия работы волноводов в жидком расплаве при температуре рафинирования (730—740° С) и большой мощности ультразвукового излучения.

Эффект кавитации в жидкой фазе вокруг колеблющегося волновода приводит к местным скачкам давлений и микровзрывам, вызывающим эрозию волновода и его разрушение. Испытанию подвергали волноводы: стальные, кварцевые, стальные с торцами из меди и титанового сплава ВТ1 и, наконец, из титанового сплава той же марки. Форму волновода подбирали такой, чтобы обеспечить достаточный фронт колебаний.

Опыты показали, что наиболее стоек волновод из титанового сплава, но и в этом случае происходит эрозия и насыщение сплава титаном: за 15 *мин* обработки содержание титана в сплаве повысилось от 0,1 до 0,2%, за 23 *мин* — до 0,3%.

Применение кварцевых и особенно стальных волноводов оказалось нецелесообразным из-за быстрого их разрушения. Уже за 7 *мин* обработки содержание железа в сплаве повысилось с 1,23 до 1,7%, а за 17 *мин* оно достигло 2%.

Анализ экспериментальных данных по обработке

расплавов чистого алюминия А00 и сплавов АЛ9, АЛ20 ультразвуком указывает на значительный эффект воздействия энергии упругих колебаний на состав, структуру и свойства алюминиевых сплавов (табл. 37).

Таблица 37

Механические свойства алюминия и сплавов АЛ9, АЛ20 до и после обработки расплавов ультразвуковыми колебаниями

Марка сплава	Содержание титана, %	Технология		Механические свойства						Балл пористости	Плотность, г/см³
		обработка расплава	заливка деталей	на отдельно отлитых образцах			на образцах, вырезанных из деталей				
				$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	HB, кГ/мм²	$\sigma_{0,2}$ кГ/мм²	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %		
А00	—	—	З	5,1	44	16,4	—	—	—	2	—
	0,53	+	З	6,9	37	18,5	—	—	—	1	—
АЛ9	0,04	—	В. М.	22,7	2,4	82,1	15,6	18,8	1,7	2	2,698
	0,09	+	В. М.	23,5	5,0	67,9	15,5	20,2	1,8	1	2,703
АЛ20	0,13	—	З	31,3	1,3	121	24,0	27,8	0,3	5	2,771
	0,20	+	З	32,9	1,2	122	28,0	29,1	0,4	1	2,785
			В. М.	—	—	—	29,1	30,1	1,0	—	—

Примечания: 1. В таблице приведены средние значения из 4 определений.
2. Знак «+» означает, что расплав обработан, знак «—» означает, что расплав не обработан.
3. В. М. — литье по выплавленным моделям; З — литье в земляные формы.

Этот метод, несомненно перспективен, так как обеспечивает высокий уровень дегазации, а поскольку твердые эндогенные включения и водород образуют комплексы, то и удаление из расплава окиси алюминия.

Действие на расплав постоянного электрического тока

На основании данных об отрицательном тепловом эффекте растворения газов в металлах и о подчинении этого процесса для двухатомных газов закону квадратного корня был сделан вывод о том, что газы при переходе в расплав находятся в атомарном состоянии. Однако закон квадратного корня действителен также в слу-

чае ионизации газов, так как ионизация атомов не влияет на объемную концентрацию растворенного газа. Очевидно, и при ионизации газов будет наблюдаться отрицательный тепловой эффект, например, для водорода $H_2 \rightleftarrows 2H$ тепловой эффект соответствует 102,9 *ккал*, а тепловой эффект ионизации атома водорода равен 312 *ккал*, А. И. Красников, применив прецизионную методику рентгеновских спектров, не обнаружил атомов газа в металле и пришел к выводу, что водород в металлах находится в виде протонного газа. Такого же мнения придерживаются В. И. Явойский, Г. И. Баталин и др.

Исходя из предположения, что растворенный водород в металлах может находиться в ионизированном состоянии, А. Г. Спасский и Д. П. Ловцов провели ряд исследований с целью разработки технологии дегазации жидких металлов постоянным электрическим током [22]. Исследования проводили на алюминии А00, силуминах ДАЗ, УАЗ, сплаве АЛ2 и др. Плавку вели в электропечи сопротивления в графитовых тиглях. Расплав подвергался действию постоянного электрического тока от выпрямителя ВАК-10 или селенового выпрямителя.

О поведении газов под влиянием постоянного тока судили по изменению газосодержания расплава и по пористости проб. Расплав предварительно насыщали водородом.

Авторы указывают, что в серии плавок силумина ДАЗ обработка электрическим током в течение 20—30 *сек* давала большой дегазирующий эффект. Газосодержание практически равнялось нулю, технологические пробы получились плотные. Однако обработка ряда плавок чистого алюминия и силумина УАЗ не дала положительных результатов.

Дегазация расплава постоянным электрическим током, несомненно, служит подтверждением ионизации водорода в расплаве.

Поэтому отсутствие дегазации в некоторых опытах следует считать результатом низкой степени ионизации водорода. При этом наблюдается неравномерное распределение водорода в расплаве. У катода газосодержание возрастает, а у анода падает. После выключения тока газонасыщение выравнивается по всему объему расплава. Авторы считают, что такие результаты являются

следствием нахождения водорода не только в виде ионов, но и в составе коллоидных частиц сложных ионов. Такие частицы перемещаются в расплаве, но водород на электроде не выделяется. Создается лишь градиент концентрации водорода в расплаве. Кроме того, поскольку растворенный водород в металлах обладает металлическими свойствами и ведет себя как металл, можно говорить о том, что водород в расплаве ионизирован неполностью.

Исходя из положения, что в металлических растворах электролитический эффект повышается при наличии химического соединения ионного типа, в расплав вводили доли процента натрия или лития. Оказалось, что сплавы, не поддававшиеся дегазации постоянным электрическим током, после введения натрия или лития быстро (в течение нескольких минут) дегазировались. Это объясняется взаимодействием обоих металлов с водородом, находящимся в неионизированном состоянии, с образованием гидридов (*Me*H); концентрация ионов водорода в расплаве увеличивается, возрастает и дегазирующий эффект.

Опыты, проведенные А. Г. Спасским и Д. П. Ловцовым, помимо установления весьма важного факта нахождения растворенного в расплаве водорода в нескольких формах (ионизированное состояние, в составе коллоидных частиц или сложных ионов, в виде атомов, в молекулярном состоянии), представляют большой интерес с точки зрения создания нового метода дегазации алюминиевых сплавов — путем пропускания через расплав постоянного электрического тока.

На основании этих работ В. Г. Коротков [23] исследовал влияние различных факторов на дегазирующий эффект при обработке алюминиевого сплава АЛ9 постоянным электрическим током. Исследования проводили при нормальном и пониженном давлениях. Опыты В. Г. Короткова подтвердили в целом положительное влияние постоянного электрического тока на удаление водорода из расплава. Установлен характер влияния на степень дегазации температуры расплава и плотности тока. Малая плотность тока (0,3—1 *а/см*^{2}) обусловливает преимущественно диффузионное удаление водорода, большая плотность (3 *а/см*^{2}) — через стадию образования пузырьков. Промежуточная плотность тока на като-

де (1—3 $а/см^2$) способствует ассоциации водорода в молекулы и возвращению их в расплав конвекционным потоком, что снижает эффект дегазации сплава.

Действие на расплав вакуума [24]

При понижении давления (p) газа над расплавом водород, растворимость (S) которого в жидком металле выражается уравнением $S=k\sqrt{p}$, энергично выделяется из него. Происходит быстрое падение концентрации водорода во всем объеме металла. Поскольку водород адсорбирован на твердых неметаллических включениях, он или увлекает их с собой на поверхность расплава, или эти частицы (если они обладают большой плотностью) оседают на дно ванны.

Обработка в вакууме позволяет удалять из расплава водород и окисные включения более эффективно, чем методы, основанные на адсорбции. Если на поверхность расплава нанести немного флюса, адсорбирующего окись алюминия, т. е. провести комбинированное рафинирование, то процесс протекает быстрее.

Вакуумирование с применением флюса позволяет резко уменьшить два фактора, препятствующих удалению водорода; давление внешней газовой фазы и поверхностное натяжение окисной пленки. Благодаря этому в соответствии с уравнением

$$p_{H_2} = p + p_{мет} + \frac{2\sigma}{r},$$

где p_{H_2} — парциальное давление водорода,
p — внешнее давление,
$p_{мет}$ — металлостатическое давление,
σ — поверхностное натяжение,
r — радиус пузырька водорода,

величина парциального давления водорода, необходимая для его выделения из расплава, значительно уменьшается, уменьшается и необходимый размер радиуса пузырька.

Для вакуумирования могут быть применены вакуумные камеры, куда помещают тигли с расплавом, или вакуумные раздаточные печи. Как показало исследование, объем вакуумной камеры, равный 1,5 $м^3$, позволяет

помещать в нее тигель емкостью до 300 *кг*. Для создания пониженного давления порядка 0,1 *мм рт. ст.*, применяют насос ВН-6Г. Ускорение создания вакуума достигалось с помощью ресивера объемом 3 $м^3$. Необходимое разрежение достигалось в течение 45 *сек*.

Продолжительность вакуумирования в зависимости от количества расплава установили на сплаве АЛ9. Сплав готовили в газовой печи емкостью 1,5 *т*, затем порциями по 80, 160 и 250 *кг* заливали в стальной тигель емкостью 250 *кг* и вакуумировали в течение 2; 4 и 6 *мин*. Для каждой выдержки сплава под вакуумом набирали новую его порцию. Перед вакуумированием сплав в тигле перегревали до температуры 780° С. На поверхность расплава засыпали тройной модификатор в количестве 0,2% от массы сплава. Модификатор оставался на поверхности расплава до конца вакуумирования.

Таблица 38

Изменение механических свойств образцов, вырезанных из отливок (литье в кокиль)

Сплав	До вакуумирования		После вакуумирования	
	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %
АЛ4	23	2	23	4
АЛ5	24	3	28,7	8
АЛ9	27	2	30	4

Установлено, что при вакуумировании сплава происходит активное удаление газовых и твердых включений. При массе 80 *кг* в сплаве, вакуумированном в течение 2 *мин*, пористость понизилась с 4—5 до 2—3 балла. При массе сплава 160 *кг*, вакуумированного в течение 6 *мин*, пористость понизилась с 4—5 до 2—3 балла.

Увеличение времени вакуумирования с 2 до 6 *мин* также приводит к снижению пористости и повышению плотности примерно на один балл. Малые добавки флюса, засыпаемые на поверхность расплава, способствуют лучшей дегазации, пористость понижается с 4—5 до 1—2-го балла.

Исследование показало, что детали из сплавов АЛ9 и АЛ4, отлитые без вакуумирования, имеют плотность примерно в два раза меньшую, чем детали, отлитые из вакуумированного сплава. Механические свойства деталей из вакуумированного сплава выше на 10—15%.

Таблица 39

Содержание неметаллических включений в сплавах

Сплав	До вакуумирования		После вакуумирования	
	H_2, *см*³/100 *г*	Al_2O_3, %	H_2, *см*³/100 *г*	Al_2O_3, %
АЛ4	1,38	0,12	0,09	0,06
АЛ5	1,24	0,08	0,08	0,02
АЛ9	1,1	—	0,07	—

Хорошие результаты дает выдержка расплава в вакуумной раздаточной печи ВРП-1. В табл. 38 показано изменение механических свойств, а в табл. 39— изменение содержания неметаллических включений в алюминиевых сплавах после рафинирования в этой печи.

По данным И. К. Плешакова и Э. Л. Каца, содержание водорода в сплаве АЛ4 после вакуумирования уменьшается почти в 20 раз, а окиси алюминия — в 4 раза. Вакуумирование — наиболее перспективный метод рафинирования алюминиевых сплавов. В настоящее время этот метод широко применяют в фасонном литье; хороший эффект он дает при обработке алюминиевых деформируемых сплавов.

Рафинирование ультразвуковыми колебаниями

Для рафинирования алюминиевых сплавов ультразвуком применяют промышленный агрегат УЗД-200 [25]. Агрегат разработан в двух вариантах: с передвижением по полу цеха и по монорельсу над печами. Он работает в сочетании с генератором УЗГ-10У, его можно эксплуатировать на расстоянии 10—20 *м* от генератора.

Рабочая головка подвесного агрегата передвигается по монорельсу с помощью электротельфера. Для передачи электропитания и водоснабжения на головку применяется троллейная система. Управление перемещением головки вдоль печей, опускание и подъем ее, а также включение и выключение колебаний осуществляются при помощи дистанционной кнопочной станции, сблокированной с кнопочной станцией генератора УЗГ-10. На рабочей головке агрегата укреплены четыре магнито-

стрикционных преобразователя (волновода), непрерывно охлаждаемых водой. Подача и отвод воды в головке осуществляются через герметичные штуцеры, а электропитание — через герморазъемы. Материалом для волноводов служит титановый сплав ВТ-1.

Рафинирование осуществляется следующим образом: с помощью дистанционной кнопочной станции подводят рабочую головку к печи. С поверхности расплава снимают окисную пленку и рабочую головку опускают до касания торцами волноводов поверхности расплава. Волноводы предварительно прогревают. Включают напряжение и производят рафинирование. Температура расплава 740—760° С. Продолжительность и порядок обработки в зависимости от массы расплава приведен в табл. 40.

Таблица 40

Продолжительность обработки расплава ультразвуком

Масса расплава, *кг*	Продолжительность первого цикла обработки, *мин*	Перерыв, *мин*	Продолжительность второго цикла обработки, *мин*
100	5	8	5
150	8	10	8
200	10	10	15

Во время перерыва головку поднимают на 1—1,5 *мм* над зеркалом расплава и колебания выключают. После окончательного рафинирования отводят головку прибора, выдерживают расплав в течение 10—15 *мин*, снимают шлак и производят разливку.

Агрегат УЗГ-200 предназначен для рафинирования 150—200 *кг* расплава. При большем его количестве необходимо увеличить число одновременно работающих преобразователей.

Рафинирование в вакууме

Рафинирование сплавов систем Al—Si, Al—Cu, Al—Si—Cu, Al — прочие компоненты с применением вакуума можно осуществлять в специальных камерах с подогревом ВДК-1 или в оборудованной для вакуумирования раздаточной печи ВРП-1.

Установка ВДК-1 (рис. 17) состоит из вакуумной камеры, вакуум-трубопровода, манометров, фильтра, вакуумного насоса, газовой горелки и ресивера.

Вакуумная камера состоит из двух частей: миксера, футерованного огнеупорным кирпичом, и герметической

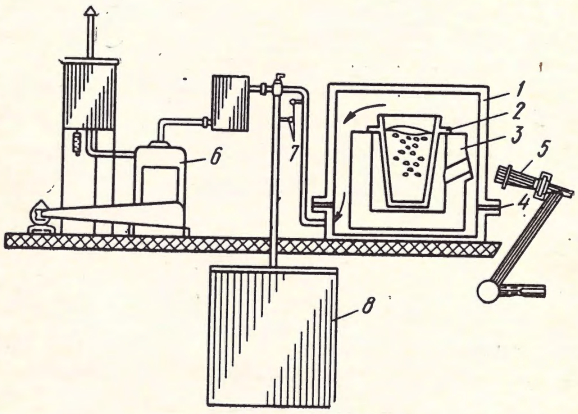

Рис. 17. Схема установки для вакуумирования (ВДК-1):

1 — вакуумная камера; *2* — тигель с расплавом; *3* — печь; *4* — прокладка; *5* — газовая горелка; *6* — вакуумный насос; *7* — вакуумметры; *8* — ресивер

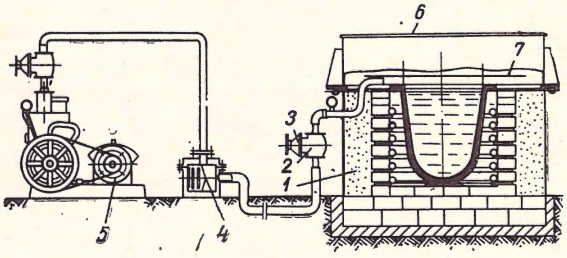

Рис. 18. Схема установки для вакуумирования:

1 — вакуумная раздаточная печь ВРП-1; *2* — вакуумметр; *3* — вентиль; *4* — фильтр вакуумной системы; *5* — вакуумный насос; *6* — крышка; *7* — экран

крышки с тепловым экраном. Перед вакуумированием расплав в миксере разогревают с помощью газовой горелки. Затем горелку выводят из миксера и миксер закрывают крышкой.

Раздаточная печь ВРП-1 (рис. 18) состоит из двух частей: стального цилиндрического кожуха с водоохлаждаемым фланцем и крышки с уплотняющей прокладкой. Подогрев осуществляется с помощью электрических спиральных нагревателей.

Рафинирование в вакууме осуществляется следующим образом: расплав из плавильной печи заливают в раздаточный тигель, который помещают в вакуумную камеру или в тигель печи. На поверхность расплава рекомендуется насыпать слой сухого рафинирующего флюса (0,1—0,3% к массе расплава). Включают насос и выдерживают расплав при давлении 1,0—10 *мм рт. ст.* в течение 10—15 *мин.* Температура расплава 730—760° С. Температуру и продолжительность вакуумирования устанавливают в зависимости от массы и загрязненности расплава, размеров и конфигурации деталей.

Необходимый уровень давления при вакуумировании достигается в течение 1—2 *мин.* После вакуумирования расплаву нужно дать постоять в течение 5—7 *мин*, снять с поверхности шлак и произвести разливку. Вакуумировать можно после модифицирования.

Фильтрация

Фильтрация состоит в том, что расплав перед заливкой из печи в раздаточные тигли или в формы пропускают через специальные фильтры [26]. Фильтры в зависимости от характера их действия делят на две группы: инертные (сетчатые) и активные.

В сетчатых фильтрах твердые неметаллические включения, размеры которых больше размера ячеек фильтра, задерживаются механически. Сетчатые фильтры изготовляют преимущественно из стеклоткани, устойчивой по отношению к алюминию или покрытой специальной керамикой. Эффективность очистки тем выше, чем меньше размеры ячеек фильтра. Однако действие сетчатых фильтров ограничивается вязкостью расплава и его поверхностной активностью. Например, через стеклоткань с размерами ячеек меньше 0,4 *мм*^{2} алюминиевые расплавы не фильтруются.

Активные фильтры, в которых задержка неметаллических включений является результатом главным образом адсорбции, изготовляют из огнеупорной крошки

(шамот, магнезит), пропитанной рафинирующим флюсом, или непосредственно из кусочков этого флюса. Состав флюса должен быть подобран таким образом, чтобы он хорошо смачивался окисью алюминия.

В фасонном литье применяют фильтрующий флюс состава: 50—55% CaF_2, 50—45% NaF. Составные части флюса размалывают в шаровой мельнице до порошкообразного состояния, смешивают и расплавляют; готовый флюс разливают по изложницам. Чушки флюса размалывают на куски размером 10—15 *мм*; готовый флюс хранят в термостате при температуре 150—200° С. Для фильтрации применяют сухие песчаные чаши со стальными сетками, предварительно окрашенные и прокаленные. Непосредственно перед заливкой на сетку насыпают слой горячего флюса толщиной 90—100 *мм*.

Чаши с фильтром устанавливают на формах или тиглях и производят заливку, наблюдая за тем, чтобы во время заливки чаша все время оставалась полной.

Активные фильтры очищают расплав от твердых неметаллических включений и от газов значительно лучше, чем сетчатые фильтры, и позволяют в 10—15 раз снизить загрязненность алюминиевых сплавов неметаллическими включениями.

Кристаллизация под давлением

Метод предложен А. А. Бочваром и А. Г. Спасским. Он основан на том, что давление в 4—5 *ат*, которое создается в автоклаве, препятствует выделению газов из раствора. Кроме того, процесс кристаллизации при этом идет гораздо быстрее обычного, что также препятствует выделению газов из раствора и их коагуляции. В основе метода лежат следующие положения.

Как уже указывалось, растворимость двухатомных газов в металле подчиняется параболическому закону:

$$S = k' \sqrt{p} = \frac{1}{K} \sqrt{p},$$

где S — растворимость газа, *см*³/*г*;
k' — коэффициент пропорциональности;
K — константа равновесия в системе газ — металл;
p — давление.

Из формулы видно, что предел насыщения металла

газом с увеличением давления возрастает. Например, в равновесном состоянии при давлении 4 *ат* предел насыщения должен быть в два раза больше, чем при атмосферном давлении. В обычных условиях при кристаллизации из металла успевает выделиться меньше газа, чем растворено.

Количество выделяющегося газа тем меньше, чем ниже температура расплава. При быстром охлаждении газ может вообще не выделиться или выделиться в виде микропузырьков, не обнаруживаемых под микроскопом.

А. Г. Спасский, приняв, что растворимость в твердом и жидком состоянии подчиняется одному закону, приводит схему влияния давления на газовыделение (рис. 19).

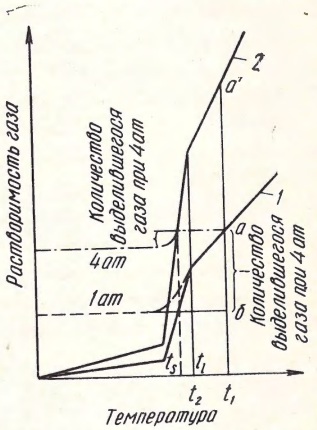

Рис. 19. Растворимость газа в сплаве при разных давлениях 1 *ат* (*1*) и 4 *ат* (*2*)

Если предположить, что при неравновесных условиях охлаждения из жидкого сплава успевает выделиться не весь растворенный газ, а лишь половина его, а в твердом состоянии выделения не происходит (пунктирные кривые), то количество выделившегося из раствора газа (при атмосферном давлении) определяется расстоянием между *а* и *б*. Если в период охлаждения расплава, в котором растворено то же самое количество газа, определяемое точкой *а*, повысить давление до 4 *ат*, то при принятых условиях окажется, что начальное положение уже не соответствует пределу насыщения, который при 4 *ат* и при той же температуре определился бы точкой *а'*.

Газовыделение начнется не при t_1, а при температуре равновесия t_2, лежащей на кривой *2* между ликвидусом и солидусом. При охлаждении от этой температуры, согласно принятому условию, газовыделения почти нет. Следовательно, при принятом соотношении между растворимостью газа и давлением при давлении 4 *ат* газ из раствора выделяется в ничтожном количестве.

Таким образом, повышение скорости охлаждения отливки и давления в период кристаллизации способствует уменьшению газовой пористости.

Этот метод можно считать наиболее эффективным в борьбе с газовой пористостью в фасонном литье из алюминиевых сплавов.

Литье в автоклав проводится следующим образом. В железный автоклав, расположенный горизонтально, вкатывают приготовленную под заливку форму. Форму вводят через отверстие в торцовой части автоклава, которое после этого герметически закрывают специальной крышкой.

Автоклав устроен так, что над литниковыми чашами формы расположены быстро закрывающиеся люки, через которые заливается сплав. После того как металл залит, люки быстро (8—10 *сек*) закрывают и автоклав наполняют сжатым воздухом, находящимся под давлением 4—5 *ат*. Сплав выдерживают в автоклаве до завершения кристаллизации отливки и некоторого остывания (30—40 *мин*). Затем воздух из автоклава выпускают, автоклав продувают, торцовую крышку открывают и залитую форму выкатывают наружу.

Сравнение методов рафинирования

Было проведено сравнение применяемых методов рафинирования алюминиевых сплавов [27].

В производственных условиях опробовали фильтрацию через активный и инертный фильтры, обработку гексахлорэтаном, аргоном, титановой стружкой, хлористым марганцем, универсальным флюсом, выдержку расплава в вакууме и обработку ультразвуком.

Сплавы АЛ4 и АЛ9 готовили в газовой печи емкостью 2,5 *т*, набирали в тигель порции по 200 *кг* и рафинировали при 740° С одним из методов (табл. 41). Из рафинированного сплава в песчаные формы отливали детали массой по 30 *кг* с максимальным сечением стенок 80×80 *мм;* одновременно отливали детали с применением кристаллизации под давлением. Модифицирование производилось тройным модификатором.

На всех стадиях обработки отбирали пробы Добаткина на содержание окисных включений и Дарделла — Гудченко на содержание газов в расплаве.

Таблица 41

Порядок проведения рафинирования

Номер метода	Методы рафинирования (повышения плотности)	Средство повышения чистоты и плотности металла	Технология рафинирования
1	Адсорбционные	Титановая стружка	Замешивание обезжиренной стружки в течение 5 *мин*
2		Хлористый марганец	Ввод 0,2% $MnCl_2$ в колокольчике
3		Гексахлорэтан	Модифицирование 0,4% тремя порциями в колокольчиках
4		Аргон	Продувка в течение 10 *мин* при 0,2 *ат*
5		Универсальный флюс	Ввод 2% флюса состава: 50% NaCl, 30% NaF 10% Na_3AlF_6, 10% KCl, выдержка 10 *мин*
6		Активный фильтр	Фильтрация при переливе из печи в раздаточный тигель через 100-*мм* слой флюса состава: 52,7% CaF_2, 47,3% NaF
7		Инертный фильтр	Фильтрация через стеклоткань ССФЗ
8	Неадсорбционные	Ультразвук	Обработка (20 *кгц*) в две стадии: первая 10 *мин*, перерыв 10 *мин*; вторая 10 *мин*
9		Вакуум	Вакуумирование при 10 *мм рт. ст.* в течение 15 *мин* под слоем флюса состава: 62% NaCl, 13% KCl, 25% NaF (0,2% флюса)
10	Комбинированное рафинирование	Фильтрация через активный фильтр, затем вакуумирование	—

Продолжение табл. 41

Номер метода	Методы рафинирования (повышения плотности)	Средство повышения чистоты и плотности металла	Технология рафинирования
11	Кристаллизация в автоклаве	Давление 5—6 *ат*	—
12	Без рафинирования	—	—

Детали контролировали рентгеном, по излому, макро- и микроструктуре, плотности; механические свойства определяли на вырезанных из детали образцах после термической обработки по режиму Т6 сплава АЛ4 и Т5 сплава АЛ9 (табл. 42).

Таблица 42

Механические свойства образцов, вырезанных из деталей сплавов АЛ4 и АЛ9, рафинированных разными методами

Номер метода рафинирования (см. табл. 41)	АЛ4 (Т6)		АЛ9 (Т5)		Номер метода рафинирования (см. табл. 41)	АЛ4 (Т6)		АЛ9 (Т5)	
	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %		$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %	$\sigma_в$, *кГ/мм²*	δ, %
1	21,0	3,5	22,0	2,5	7	21,2	3,0	21,8	2,3
2	22,0	4,3	21,5	2,9	8	24,5	5,1	22,7	3,1
3	21,2	4,5	21,5	2,3	9	22,8	4,2	22,7	2,9
4	23,3	4,0	23,5	3,1	10	23,9	4,0	23,1	2,8
5	22,5	4,0	22,2	2,5	11	23,9	4,0	23,2	4,6
6	22,3	2,8	22,0	2,4	12	20,0	3,8	21,2	2,3

Как показывают данные табл. 42, механические свойства сплавов мало зависят от метода адсорбционного рафинирования, за исключением рафинирования аргоном и гексахлорэтаном: в первом случае прочность выше, а во втором на 1—2 *кГ/мм²* ниже из-за снижения на 30—35% содержания магния в процессе рафинирования. Ва-

куумирование, ультразвуковая обработка и комбинированное рафинирование повышают прочность металла на 1—3 *кГ/мм*^{2}, она находится на уровне прочности деталей, кристаллизующихся в автоклаве.

В табл. 43 дана оценка пористости макротемплетов из деталей в зависимости от метода рафинирования.

Таблица 43

Оценка пористости отливок сплавов АЛ4 и АЛ9, рафинированных разными методами

Номер метода рафинирования (см. табл. 41)	Рафинирующее средство	Балл пористости по пятибалльной шкале	
		АЛ4	АЛ9
1	Без рафинирования	4—5	4
2	Титановая стружка	3—4	3—4
3	Хлористый марганец	4	4
4	Гексахлорэтан	3	3
5	Аргон	2—3	2—3
6	Универсальный флюс	3—4	3—4
7	Фильтрация через инертный фильтр	4	4
	То же, через активный фильтр	3—4	3—4
8	После модифицирования	—	—
9	Ультразвук	2—3	2—3
10	Вакуумирование	2—3	2—3
11	Фильтрация с последующим вакуумированием	2	2
12	Кристаллизация в автоклаве	2	2

Данные этой таблицы показывают, что в отношении газовой пористости адсорбционные методы уступают неадсорбционным. Наиболее плотные отливки были получены после комбинированного рафинирования — фильтрации с вакуумированием; подобные же результаты дает кристаллизация в автоклаве. Плотность образцов, вырезанных из отливок нерафинированного сплава АЛ4, равная 2,655, после вакуумирования повышается до 2,681, а при фильтрации и вакуумировании — до 2,702; после кристаллизации в автоклаве плотность образцов соответствует 2,704. По сплаву АЛ9: плотность до рафинирования 2,658, после вакуумирования 2,675, после фильтрации и вакуумирования 2,680, после кристаллизации в автоклаве 2,696. Плотность этих сплавов после рафини-

рования адсорбционными методами, кроме продувки аргоном, уступает плотности после рафинирования неадсорбционными методами.

По твердым неметаллическим включениям получены следующие данные: в сплаве АЛ9 после расплавления загрязненность (в $мм^2/см^2$) составила 0,35, после двукратного перелива 0,60, после фильтрации через стеклоткань 0,23, а через флюс 0,20, после комбинированного рафинирования 0,08—0,1.

Таким образом, неадсорбционные методы рафинирования сплавов, а особенно комбинированные, эффективнее адсорбционных.

Отливки из сплавов, рафинированных комбинированным методом, по плотности близки кристаллизующимся в автоклаве.

VII МОДИФИЦИРОВАНИЕ

Для изменения процесса эвтектической и первичной кристаллизации с целью получения мелкозернистой структуры алюминиевокремниевые сплавы подвергают модифицированию.

Согласно литературным данным модификаторы делят на две основные группы. В первую группу входят модификаторы, которые в расплаве образуют высокодисперсную, коллоидную взвесь. Отдельные частицы этой взвеси являются зародышами; вокруг этих зародышей образуются и растут кристаллы.

Модификаторы этой группы увеличивают число центров кристаллизации. Они не должны химически взаимодействовать с расплавом, должны быть тугоплавкими, чтобы обеспечить твердую фазу в модифицируемом расплаве, и быть изоморфными с кристаллами расплава [28].

По данным Л. К. Лемихова и Г. В. Самсонова, элементы, стоящие в начале периодов таблицы Менделеева и имеющие наибольшую дефектность уровня, относятся к числу наиболее активных модификаторов [29]. При понижении температуры, когда упорядоченные скопления атомов становятся более устойчивыми, атомные группировки прочнее, если в них вместе с атомами алюминия присутствуют металлы переходных групп. Такая комбинация энергетически более выгодна (табл. 44).

Таблица 44

Влияние переходных металлов на измельчение зерна алюминия АВ000 и сплава АЛ7 (по Л. К. Лемихову, Г. В. Самсонову)

Элемент	n	$1/N^n$	Максимальное число зерен на 1 $см^2$		Элемент	n	$1/N^n$	Максимальное число зерен на 1 $см^2$	
			АВ000	АЛ7				АВ000	АЛ7
IV период					*V период*				
Sc	1	0,333	1090	900	Zr	2	0,125	840	900
Ti	2	0,167	900	900	Nb	4	0,0625	121	484
V	3	0,111	400	625	Mo	5	0,050	121	400
Cr	4	0,067	36	25	*VI период*				
Mn	5	0,067	49	25					
Fe	6	0,055	64	36	Hf	2	0,100	784	784
Co	7	0,047	25	16	Ta	3	0,067	625	784
Ni	8	0,041	16	16	W	4	0,050	756	576
					Re	5	0,040	81	36

Примечание. N — главное квантовое число недостроенной d — оболочки, n — число электронов в d — оболочке.

Вторую группу составляют модификаторы, действие которых на расплав сводится к тому, что поверхностно активные молекулы этих модификаторов адсорбируются на границах зародившегося кристалла и понижают скорость его роста. Вследствие того что процесс адсорбции протекает неравномерно, на одних гранях адсорбируется большее количество молекул, чем на других, а на некоторых, возможно, адсорбция вовсе не происходит; некоторые грани растущих кристаллов оказываются отделенными от расплава адсорбированным слоем постороннего вещества. В результате замедляется рост определенных граней кристалла и изменяется его форма. Уменьшение скорости роста приводит к увеличению промежутка времени от начала появления зародышей до окончательного затвердевания расплава; увеличивается число центров кристаллизации и получается более мелкозернистая структура.

Поверхностно активными являются обычно вещества с низкой температурой плавления, сравнительно мягкие, обладающие малым значением поверхностной энер-

гии в расплавленном состоянии на границе с воздухом. К таким веществам относятся щелочные и щелочноземельные металлы. Действие их проявляется обычно при концентрациях от 0,001 до 0,1%.

Так, в доэвтектические и эвтектические сплавы системы Al—Si для превращения грубой эвтектической структуры, содержащей игольчатые кристаллы кремния, в мелкодисперсную структуру вводят до 0,08% Na.

Все теории и гипотезы, объясняющие явление модифицирования алюминиевокремниевых сплавов натрием, можно условно разбить на две группы: 1) теория переохлаждения, 2) адсорбционно-коллоидная теория.

Теория переохлаждения

В начале перехода из жидкого в твердое состояние происходит переохлаждение, т. е. понижение температуры начала кристаллизации ряда металлов и сплавов ниже ее истинного значения. Затем, если охлаждение происходит медленно, температура повышается и достигает действительной температуры кристаллизации (после образования в жидкости первых центров кристаллизации).

Степень переохлаждения находится в прямой зависимости от интенсивности отвода тепла от системы.

Сторонники теории переохлаждения рассматривают понижение температуры кристаллизации эвтектики алюминиевых сплавов после введения натрия как переохлаждение особого рода. Они считают, что такой сплав затвердевает в «переохлажденном» состоянии, а температура кристаллизации перед началом затвердевания не повышается. Вследствие переохлаждения кристаллизация протекает очень быстро, из многих центров, и благодаря этому образуется дисперсная структура.

Было высказано предположение, что натрий обволакивает частицы окиси алюминия, находящиеся в расплаве, изолирует их и таким образом предотвращает их действие как центров кристаллизации. Это дает возможность кристаллам алюминия захватывать частицы кремния, мешая их разрастанию. Вследствие этого эвтектика «переохлаждается» и получается сплав с дисперсной структурой.

А. Г. Спасский и В. В. Рогожин указывают, что нат-

рий устраняет предкристаллическое скопление атомов, затрудняет нормальную кристаллизацию и тем самым обеспечивает протекание процесса кристаллизации эвтектики в условиях равновесия по диаграмме состояния.

Адсорбционно-коллоидная теория

Сущность этой теории состоит в том, что натрий ограничивает рост кристаллов коллоидного кремния, выделяющегося из жидкости. Механизму действия натрия отдельные авторы дают разные объяснения. Некоторые считают, что коллоидные частицы натрия механически препятствуют росту кристаллитов кремния.

По мнению других, росту частиц кремния мешает обволакивающая их защитная пленка химического соединения, состоящего из кремния, алюминия и натрия.

П. А. Ребиндер и М. С. Липман высказывают предположение, что натрий адсорбируется на поверхности возникших кристаллов алюминия и кремния и препятствует их росту. В. К. Семенченко также считает, что основной причиной увеличения степени дисперсности служит повышение скорости роста отдельных кристаллов. Существует также мнение, что в модифицированном сплаве, согласно гипотетической диаграмме состояния Al—Si—Na, образуется тройная монотектика. При монотектической реакции жидкий раствор, содержащий в основном натрий, изолирует частицы кремния от расплава, затрудняя их рост. Вследствие этого возникают дополнительные центры кристаллизации, что приводит к образованию мелкодисперсной структуры в алюминиевокремниевых сплавах.

Таким образом, представители каждого из направлений по-своему объясняют модифицирующее действие натрия на алюминиевокремниевые сплавы. Однако ни одна из этих теорий не в состоянии обобщить все обнаруженные факты или объяснить их. Е. А. Боом в ряде работ доказывает, что модифицирование алюминиевокремниевых сплавов натрием происходит вследствие образования тройной эвтектики из алюминия, кремния и тройного химического соединения алюминия с кремнием и натрием — силицида натрия $NaAlSi_4$. Е. А. Боомом эта фаза изучена подробно; описаны ее структура, химический состав и физические свойства. При оптимальном

содержании в сплаве 0,08—0,1% натрия из жидкости кристаллизуется тройная эвтектика в виде тонкой структуры модифицированного сплава.

При введении в сплав меньшего количества натрия (~0,05%) сначала происходит кристаллизация первичного твердого раствора алюминия, затем двойной эвтектики Al—Si, представляющей основную массу сплава, и незначительного количества тройной эвтектики. Двойная эвтектика содержит крупные кристаллы кремния, которые создают грубую структуру и понижают механические свойства сплава. Эвтектика модифицированного сплава состоит из отдельных зерен — сферолитов; в ней «ведущей» кристаллизацию фазой является кремний. При модифицировании 0,08—0,1% Na происходит смена «ведущих» фаз. В модифицированной тройной эвтектике ведущая роль принадлежит алюминию.

Сферолиты представляют собой дендриты алюминия, захватившие в процессе роста кристаллы кремния и не дающие им разрастаться. Округлые формы алюминиевых дендритов обусловливают и сферическую форму кристаллов кремния.

Е. А. Боом также дает объяснение появлению структуры перемодифицированного сплава. Как известно, при введении в алюминиевокремниевые сплавы натрия в количестве выше оптимального, а именно 0,1—0,15%, в структуре сплава происходят характерные изменения. Излом его делается тусклым и крупнозернистым, механические свойства, особенно пластичность, резко падают. Структура перемодифицированного сплава содержит типичные образования, называемые «эвтектическими колониями».

Эвтектические колонии представляют собой участки мелких округлых кристаллов эвтектического кремния, окруженные цепочкообразной структурной составляющей. Внутри цепочек находятся крупные серые кристаллы тройного силицида.

Процесс кристаллизации перемодифицированного силумина, по Боому, происходит следующим образом. При охлаждении сплава, близкого по составу к тройной эвтектике, появляются кристаллы первичной фазы (тройного силицида).

Продукты вторичной кристаллизации представляют собой алюминий+кремний или алюминий+тройной си-

лицид. Количество твердой фазы невелико. В жидкой фазе (тройной эвтектике) во взвешенном состоянии находятся отдельные кристаллы алюминия, кремния и силицида. По мере понижения температуры происходит кристаллизация эвтектики и рост сферолитов (эвтектических зерен). Растущие зерна тройной эвтектики выталкивают взвешенные мелкие кристаллы первичной и вторичной кристаллизации. Если состав сплава значительно отличается от состава тройной эвтектики (перемодифицирование), то при затвердевании образуется относительно большое количество продуктов первичной и вторичной кристаллизации и сферическая форма зерен эвтектики нарушается.

А. А. Бочвар указывает, что модифицирование сопровождается переохлаждением на несколько градусов. С понижением температуры кристаллизации происходит сдвиг эвтектики и зерно должно измельчиться. Связь между этими двумя явлениями может быть объяснена коллоидно-адсорбционной теорией и теорией переохлаждения.

Так, Г. М. Кузнецов установил, что вибрация снимает эффект модифицирования; одновременно с исчезновением эффекта модифицирования исчезает и переохлаждение. Приводя эти данные, А. А. Бочвар отмечает, что опытами Г. М. Кузнецова подтверждается неразрывная связь между переохлаждением и эффектом модифицирования; одного присутствия натрия в сплаве еще недостаточно для модифицирования. О самом механизме действия натрия А. А. Бочвар говорит, что натрий не просто скапливается вокруг или адсорбируется на кристаллах кремния, а образует пленку двойного силицида натрия NaSi или тройного соединения.

Весьма сложно осуществить модифицирование заэвтектических силуминов, где необходимо создать условия для измельчения и равномерного распределения первичного кремния. С этой целью используют преимущественно модификаторы первой группы: красный фосфор, титан, бор.

Фосфор с алюминием образует фосфид алюминия с кубической решеткой (параметр 5,45 Å). У кремния также кубическая решетка, а параметр равен 5,43 Å, т. е. в данном случае соблюдается принцип структурного и

размерного соответствия. Однако Al_3Ti и AlB_2, не отвечая подобным требованиям, тем не менее оказывают положительный модифицирующий эффект [30, с. 56].

Модификаторы первой группы не способствуют измельчению эвтектического кремния. Предложены смеси, модифицирующие первичный кремний и эвтектику. К числу их относятся смеси состава:

1) 20% красного фосфора; 70% хлористого калия; 10% фтортитаната калия;

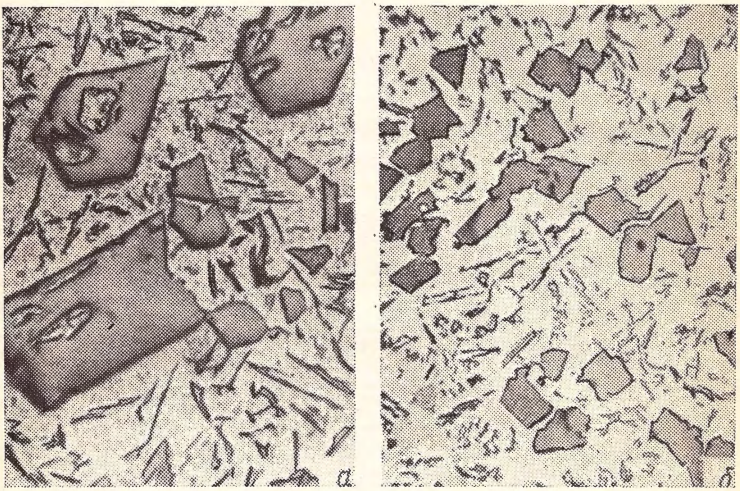

Рис. 20. Влияние модифицирования на структуру заэвтектического силумина:
а — до модифицирования; *б* — после модифицирования фосфором (0,1%)

2) 9,5—10,5% красного фосфора; 83,5—85,5% хлористого калия, 5—6% гексахлорэтана;

3) 14% красного фосфора, 41% гексахлорэтана; 7% фтортитаната калия; 38% хлористого калия.

В этих смесях фосфор измельчает первичный кремний, фтортитанат калия и гексахлорэтан способствуют модифицированию эвтектики, а хлористый калий обеспечивает необходимые поверхностные свойства смеси, повышает ее поверхностную активность и способствует более равномерному распределению частиц кремния в расплаве.

В литературе приводятся данные о положительных результатах опробования многих веществ в качестве модификаторов для заэвтектических силуминов. Из них можно указать на бериллий, образующий в расплаве тугоплавкое соединение, и селен, который по своим свойствам относится к модификаторам второй группы; есть указания об эффективном влиянии серы и т. д.

В настоящее время наибольшее применение нашел красный фосфор, который вводят в расплав в виде фосфористой меди (рис. 20).

Малые добавки некоторых металлов оказывают существенное влияние на процесс первичной кристаллизации алюминиевых сплавов. Малые добавки титана, циркония и других металлов в значительной степени уменьшают размеры зерна и повышают свойства многих алюминиевых сплавов.

Алюминиевые сплавы с содержанием кремния от 6 до 13% — АЛ2, АЛ4, АЛ9, АЛ11 — после рафинирования подвергают модифицированию натрием. Методы модифицирования различаются по способу введения в расплав натрия:

1) модифицирование металлическим натрием;

2) модифицирование смесью галоидных солей натрия и калия.

Модифицирование металлическим натрием

Натрий в количестве 0,05—0,1% к массе шихты вводят в расплав с помощью колокольчика при температуре 750—800° С. Предварительно натрий очищают фильтровальной бумагой от керосина, в котором он хранится, и завертывают в алюминиевую фольгу. Процесс модифицирования натрием продолжается несколько минут и сопровождается выделением пламени и сильным бурлением жидкого металла. Металл разливают в формы через 10—15 *мин* после введения натрия.

Способ модифицирования металлическим натрием не нашел широкого применения и почти всюду вытеснен способом модифицирования солями.

Основная причина, из-за которой металлический натрий был вытеснен солями, заключается в том, что он вызывает дефекты в отливках. Часто вследствие высокой температуры литья расплав приходится перегревать и вводить натрий при температуре 750—780° С и выше, т. е.

при температуре, близкой к температуре кипения натрия. В результате происходит бурление и усиленное окисление расплава, приводящее к загрязнению его окислами. Газовая пористость при модифицировании натрием также возрастает, поскольку последний обычно содержит водород, попадающий в него при электролизе. Кроме того, вследствие разницы плотностей натрия и алюминия может происходить неравномерное распределение натрия в расплаве. В отдельных местах концентрация его может быть выше оптимальной и произойдет перемодифицирование участков сплава и ухудшение в этих местах механических свойств.

Модифицирование солями

Модифицирование может производиться двойным или тройным модификатором или универсальным флюсом.

Модифицирование двойным модификатором

Двойной модификатор состоит из смеси фтористого и хлористого натрия состава: 67% NaF и 33% NaCl. Эти соли образуют сплав эвтектического типа с эвтектикой, лежащей при 34,5% (по массе) NaF. Температура плавления эвтектики 675° С.

Соли перед употреблением тщательно просушивают во избежание появления в отливках газовой пористости, размельчают и хорошо перемешивают. После просушки соли смешивают и размалывают в шаровой мельнице или в бегунах. Размолотые соли просеивают через сито с отверстиями 0,5—0,75 *мм*. Остатки солей после просеивания идут на повторный размол со следующей порцией солей. После просеивания соли подают на участок заливки. Хранить их следует при температуре выше 100° С.

Модифицирование производят следующим образом. На поверхность расплава, перегретого до 810—820° С, ровным слоем засыпают модификатор в количестве 2—3% к массе модифицируемого сплава. Предварительно с поверхности расплава снимают пленку окиси алюминия. Порцию флюса отбирают мерной кружкой. Перед засыпкой солей измеряют температуру сплава. По истечении 5 *мин* после засыпки флюса вновь измеряют тем-

пературу сплава. С этой целью зеркало металла в тигле на небольшом участке освобождают от флюса и в расплав погружают термопару. После замера температуры флюс вновь равномерно распределяют по поверхности металла и сплаву дают выстоять еще в течение 5—7 *мин.* По истечении 12—14 *мин* с момента засыпки флюс замешивают в сплав на глубину 10—15 *см.* Замешивание флюса внутрь сплава следует проводить особенно тщательно — от краев тигля в середину. После 2 *мин* непрерывного замешивания флюса его снимают с поверхности расплава, после чего измеряют температуру расплава. Если температура расплава выше температуры заливки металла в форму, его охлаждают. Подогревать расплав после снятия солей нельзя, так как введенный в него натрий при этом выгорит и будет уничтожен эффект модифицирования.

После модифицирования не разрешается сплав перемешивать или переливать из одного тигля в другой во избежание выгорания натрия. При правильном протекании обменной реакции между алюминием и фтористым натрием на поверхности расплава появляется зеленовато-желтое свечение.

Модифицирование можно производить в графитовых разливочных тиглях, в тигельных поворотных печах, в печах САТ, в высокочастотных электропечах, в железных футерованных тиглях с электроподогревом.

Химизм модифицирования смесью солей можно представить следующим образом. В местах соприкосновения плавящегося модификатора с расплавом происходит реакция выделения натрия по уравнению $3NaF+Al=AlF_3+3Na$.

Фтористый алюминий соединяется с избытком фтористого натрия модификатора с образованием криолита: $3NaF+AlF_3=Na_3AlF_6$.

Считалось, что криолит между модификатором и сплавом образует тонкий изолирующий слой, препятствующий нормальному течению процесса модификации. Некоторые авторы объясняют необходимость «рубки» и перемешивания солей потребностью удаления из зоны реакции инертного криолитного слоя. Однако такое представление неверно. Применение модификатора в расплавленном, т. е. наиболее реакционноспособном состоянии фактически исключает необходимость перемешива-

ния солей. Следовательно, потребность в «рубке» твердых солей вызвана не образованием криолита, а необходимостью ввести в реакцию новые молекулы фтористого натрия взамен прореагировавших.

Метод модифицирования двойным модификатором имеет ряд недостатков: требуется перегрев сплава примерно на 200 *град* выше температуры плавления, что вызывает излишнее насыщение его водородом; большая продолжительность процесса приводит к непроизводительным затратам рабочего времени, электроэнергии, простаиванию агрегатов.

Для уменьшения времени модифицирования при той же или более низкой температуре необходимо увеличить поверхность контактирования модификатора с расплавом.

А. А. Бочвар и А. Г. Спасский предложили замешивать в расплав двойной модификатор в раскаленном докрасна состоянии с помощью колокольчика. При этом он довольно равномерно распределяется в объеме расплава. Как указывают авторы, их метод позволяет снизить температуру модифицирования до 780—790° С вместо 820—850° С. Однако этот способ связан с необходимостью затрачивать больше усилий для замешивания модификатора в большую массу металла и с длительным выстаиванием для полного отделения солей.

Модифицирование тройным модификатором

Е. А. Боом предложил состав модификатора, который позволяет вести процесс модифицирования при более низкой температуре. Им были проведены опыты по выбору легкоплавкой смеси солей, обеспечивающей нужный эффект модифицирования. Оптимальные результаты дал модификатор состава: 25% NaF; 12,5% KCl; 62,5% NaCl. Этот модификатор отвечает составу тройной эвтектики в системе NaF—KCl—NaCl. Температура плавления эвтектики 606° С, плотность смеси в расплавленном состоянии около 1,62 *г/см*^{3}.

Модификатор перед употреблением, так же как и двойной модификатор, просушивают, перемалывают и размешивают. Затем в количестве 2—3% к массе расплава распределяют равномерным слоем на поверхности расплава при температуре не ниже 725—740° С. Расплав выдерживают под слоем модификатора в течение 14—16 *мин*. По истечении этого времени корочку модифика-

тора слегка замешивают в верхние слои металла. Если часть модификатора не затвердела, необходимо ее посыпать 100—200 *г* сухого фтористого натрия. После замешивания слой модификатора снимают с поверхности расплава и металл разливают в формы.

Применение тройного модификатора позволяет снизить температуру модифицирования и повысить качество литья.

Модифицирование универсальным флюсом

Обработка расплава производится так же, как и двойным или тройным модификатором. Во всех случаях для получения положительных результатов модифицирования необходимо обязательное соблюдение следующих основных условий:

1) содержание натрия в алюминиевокремниевых сплавах должно находиться в пределах 0,08—0,1%, в противном случае наблюдается явление «перемодифицирования» и свойства сплавов ухудшаются;

2) следует строго выдерживать режимы модифицирования (температура, продолжительность); заниженная температура или укороченная выдержка расплава под слоем солей снижает эффект модифицирования.

Температура модифицирования универсальными флюсами, зависящая от температуры плавления солевых смесей, различна. При пользовании тугоплавкими модификаторами с повышенным содержанием фторидов требуется значительный перегрев расплава, что вызывает увеличение газонасыщенности. Применение тугоплавких модификаторов целесообразно только в двух случаях:

1) при литье деталей из сплавов с повышенным содержанием кремния, например АЛ2, когда требуется наиболее высокая модифицирующая активность флюса;

2) при литье крупногабаритных тонкостенных деталей, оформление которых требует перегрева расплава. Во всех других случаях нужно стремиться использовать модифицирующие смеси, применение которых связано с минимальным перегревом расплава.

После снятия солей сплав должен быть разлит в течение 25—30 *мин*, не больше. В противном случае выгорание натрия из расплава приведет к получению в отливках немодифицированной структуры и понижению механических свойств деталей.

Модифицирование фосфором

Для алюминиевокремниевых сплавов, содержащих более 13% Si, в качестве модификаторов часто применяют фосфор, который вводят в виде лигатуры медь — фосфор с содержанием 8—10% P или в виде флюса состава: 20% красного фосфора, 10% фторцирконата калия, 70% хлористого калия. Фосфористую медь загружают одновременно с основной шихтой из расчета 0,05—0,1%. Предварительно ее измельчают на куски размером 5—10 *мм*. Расплав для достижения модифицирующего эффекта перегревают до 790—825° С. Следует учитывать, что при введении 0,05—0,1% P из лигатуры медь — фосфор в сплав переходит до 1% Cu.

Флюс в количестве 1,5—2% вводят порциями с помощью колокольчика. После введения всего флюса расплав перемешивают, снимают с поверхности ванны шлак, рафинируют и разливают при оптимальной температуре.

Влияние условий кристаллизации и природы элементов на модифицирование

По мере усложнения легирования и повышения прочности силуминов их пластичность снижается. Как известно, большое влияние на пластичность металлов оказывает структура. К изучению процессов модифицирования структуры алюминиевых сплавов, как правило, подходят прежде всего с позиций химического легирования. Такой подход к оценке и выбору модификаторов не дает в ряде случаев, особенно для сложных легированных сплавов, положительных результатов. Это следует объяснить тем, что принятая классификация учитывает действие модификаторов практически вне связи с термодинамическими процессами, происходящими при переходе сплава из жидкого в твердое состояние и с электронным строением элементов. Между тем, рассматривая процесс измельчения структуры, необходимо прежде всего исходить из того, что сплавы — сложные физико-химические системы, свойства которых зависят от природы элементов и фаз и условий взаимодействия между ними.

Рассмотрим процесс кристаллизации. Согласно II закону термодинамики любая равновесная система при

постоянных температуре и давлении имеет минимальное значение свободной энергии, которая определяется уравнением

$$F = U - TS,$$

где F — свободная энергия системы,
U — внутренняя энергия,
T — абсолютная температура,
S — энтропия.

При любых составах сплава свободная энергия минимальная, если сплав находится в жидком состоянии. При переходе в твердое состояние свободная энергия возрастает. Увеличение F тем больше, чем больше протяженность границ между зернами, иначе говоря, чем мельче зерна. Следовательно, металл или сплав при кристаллизации стремится образовывать крупнокристаллическую структуру, а измельчение структуры непосредственно связано со скоростью приближения металлической системы к равновесному состоянию.

Воздействуя на этот процесс, ускоряя или замедляя его, можно воздействовать на размеры зерен. Чем ниже значение F при переходе из жидкого в твердое состояние, тем крупнее будут зерна и, напротив, достижение равновесия при более высоких значениях свободной энергии приведет к измельчению структуры. Поскольку $F=U—TS$, значение F непосредственно зависит от произведения энтропии на абсолютную температуру. Следовательно, подбирая элементы с определенными значениями S и регулируя T, можно управлять процессом кристаллизации и модифицированием структуры. Известно, что энтропия системы, как и свободная энергия, складывается из S и F, образующих систему компонентов (фаз):

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \cdots + S_n,$$
$$F = F_1 + F_2 + F_3 + \cdots + F_n.$$

Отсюда следует, что если вводить в сплавы элементы с малыми значениями энтропии, то при прочих равных условиях равновесие установится при большем значении свободной энергии системы. При этом образуется более мелкозернистая структура. Необходимо добиваться также уменьшения абсолютной температуры. Нужно

создать такие условия кристаллизации, которые обеспечивали бы наибольшую скорость отдачи тепла, чтобы воспрепятствовать стремлению металлической системы сохранить минимальное значение F после перехода из жидкого состояния в твердое и перейти в равновесное состояние, образуя грубые кристаллы.

Таким образом, проблему модифицирования следует рассматривать обобщенно, во-первых, как проблему регулирования термодинамического равновесия, а не только как проблему «химического» модифицирования. При этом модифицирование оказывается непосредственно связанным с технологией литья и, таким образом, может регулироваться. Во-вторых, необходимо также учитывать особенности электронного строения сплавов и его изменения в процессе модифицирования [30, с. 125]. Г. В. Самсонов считает, что модифицирование сводится к такому электронному обмену между атомом модификатора и атомами, образующими компоненты сплава, который приводит к созданию некоторых энергетически устойчивых состояний, представляющих первую стадию образования зародышей. При этом возможно, что атомы основного компонента (или компонентов) являются донорами, а атомы модификатора — акцепторами или наоборот.

Очевидно, что основным требованием к модификатору в этом случае является достаточно легкая передача его атомами части валентных электронов атомам модифицирующего металла, но при обязательном условии образования атомами модификатора энергетически устойчивых электронных конфигураций. Только в этом случае может быть достигнуто уменьшение энергии всей системы.

В случае силуминов один из компонентов — алюминий проявляет в основном акцепторные, а другой — кремний преимущественно донорные свойства. Это связано с тем, что атом алюминия, имеющий в изолированном состоянии конфигурацию валентных электронов sp^2, в конденсированном состоянии стремится к приобретению конфигурации sp^3 (за счет одноэлектронного $s \rightarrow p$-перехода) как энергетически более устойчивой с последующим стремлением приобрести конфигурацию sp^3 за счет захвата электронов партнера по сплаву либо электронов атомов модифицирующей присадки (если

только этот компонент не является сам более сильным акцептором, чем алюминий, т. е. не способен образовывать энергетически более устойчивые конфигурации при захвате валентных электронов атомов алюминия). Что касается донорных свойств кремния, то они вызваны стремлением атомов кремния к передаче слаболокализованных или вообще нелокализованных в sp^3-конфигурации электронов и повышением при этом статистического веса атомов, обладающих стабильными sp^3-конфигурациями.

В доэвтектическом силумине валентные электроны преимущественно локализованы у атомов алюминия, в заэвтектическом — у остовов атомов кремния; эвтектическая точка характеризуется максимальной делокализацией валентных электронов обоих компонентов силумина, чем собственно и определяется минимум температуры плавления. Эта делокализация вызвана тем, что атомы алюминия — акцепторы стремятся нарушить локализацию электронов у атомов кремния, что приводит к переходу части валентных электронов от атомов кремния в направлении атомов алюминия, но без их локализации у последних, так как энергетические состояния алюминия и кремния довольно близки (одинаковое главное квантовое число валентных электронов). Эта близость электронных состояний алюминия и кремния приводит к приблизительно равной вероятности образования стабильных состояний атомов при кристаллизации и соответственно к образованию тонкой структуры эвтектики.

При рассмотрении такого механизма модифицирования силуминов следует полагать, что модифицирование доэвтектических силуминов связано в основном с акцепторными свойствами атомов алюминия, а модифицирование заэвтектических силуминов — либо со слабыми акцепторными свойствами кремния, либо, что более вероятно, с его донорными свойствами, так как передача атомами кремния нелокализованной части валентных электронов должна приводить к относительному росту статистического веса атомов с sp^3-конфигурациями.

Наконец, при модифицировании эвтектических силуминов измельчение зерен следует связывать либо с акцепторными свойствами атомов обоих компонентов, либо со стабилизирующим влиянием нелокализованных

Таблица 45

Классификация элементов в зависимости от их модифицирующего действия на структурные составляющие силуминов

Тип силумина	Структура	Группа	Подгруппа	Элементы, %								
Доэвтектический, эвтектический	(α+Si)	I	*А*	Na	Li	Mg	Bi	S				
				0,02—1,0	0,1—0,15	0,2—2,0	0,2	0,05—0,07				
			Б	Zr	Be	Cd	Ga	La	Sb	W	Pr	Nd
				0,15—0,4	0,05—0,07	0,5	0,2	0,5	0,2	0,05—0,2	0,5	0,5
Заэвтектический	Si	II	*А*	S	P	Be	V	I				
				0,05—0,5	0,05—0,5	0,05—0,07	0,05—0,2	0,15				

Продолжение табл. 45

Тип силумина	Структура	Группа	Подгруппа	Элементы, %								
Заэвтектический	Si	II	*Б*	Cd	Ga	Zr	Pr	Nd	Sb			
				0,2	0,2	0,01—0,4	0,5	0,5	0,2			
	(α+Si)++Si	III	*А*	S	P	Be	W	S+P	S+B	S+Na++Be		
				0,05—0,5	0,05—0,5	0,05—0,07	0,05—0,2	0,1+0,1	0,07++0,07	0,1++0,07++0,02		
			Б	Cd	Ga	La	Zr	Pr	Nd	Sb		
				0,2	0,2	0,2	0,1—0,4	0,5	0,5	0,2		

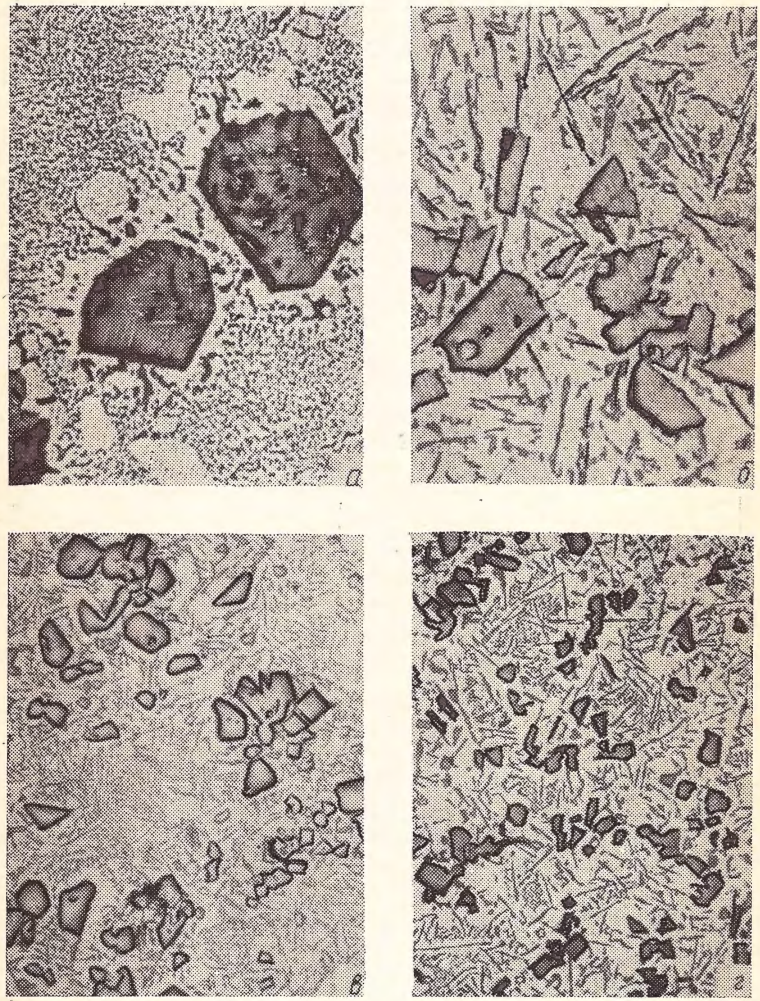

Рис. 21. Влияние модификаторов на структуру силуминов (22% Si): *а* — модифицирование натрием; *б* — модифицирование лантаном; *в* — модифицирование серой; *г* — комбинированное модифицирование серой и фосфором

электронов обоих компонентов на энергетически устойчивые конфигурации атомов модификаторов.

Анализ структуры сплавов с 9,0; 11,7 и 22,0% Si, модифицированных различными элементами, позволил классифицировать эти элементы на три группы: 1) измельчающие кремний в эвтектике (α+Si); 2) измельчающие первичный кремний; 3) измельчающие одновременно кремний в эвтектике (α+Si) и первичный кремний.

Однако модифицирующий эффект элементов в каждой группе неодинаковый. Их, в свою очередь, можно разделить на две подгруппы: *А* — эффективные и *Б* — малоэффективные (табл. 45). Элементы в табл. 45 расположены по степени уменьшения эффективности. Комбинированные модифицирующие средства, состоящие из двух и более элементов, по эффективности превосходят каждый элемент в отдельности [31].

Таблица 46

Влияние модификатора на механические свойства сплавов

Модифицирующее средство	Литые сплавы с содержанием Si, %						Термически обработанные			
	9,0		11,7		22,0		сплав АЛ9		сплав АЛ5	
	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %	$\sigma_в$, кГ/мм²	δ, %
Универсальный флюс	13,9	4,1	13,2	1,7	11,0	0,9	24,6	1,6	27,3	1,1
Сера . . .	14,6	4,9	14,1	2,0	11,7	1,0	24,7	2,0	29,0	1,7
Универсальный флюс+сера . .	14,6	5,1	15,0	2,7	12,1	1,1	25,0	2,3	30,0	1,5
Универсальный флюс+сера+ +цирконий . .	16,0	8,0	15,2	4,1	13,8	1,2	26,4	2,5	31,0	1,5

На рис. 21 даны типичные структуры силуминов после модифицирования.

При комбинированном методе модифицирования повышаются также механические свойства сплавов системы Al—Si; Al—Si—Cu (табл. 46).

Результаты, полученные при изучении процессов модифицирования сплавов систем Al—Si, Al—Si—Cu, позволяют установить зависимость эффективности действия различных элементов от значения энтропии и электронного строения элементов (табл. 47 и 48). Так, например, натрий измельчает структуру доэвтектических силуминов, но не оказывает влияния на размеры частиц

Таблица 47

Элементы-доноры относительно алюминия

Элемент	Энтропия, *кал*/°К	Электронное строение	Элемент	Энтропия, *кал*/°К	Электронное строение
Al	1,75	$3s^23p^1$	Ga	2,5	$4s^24p^2$
Be	0,53	$2s^2$	Na	3,0	$3s^1$
Li	1,75	$2s^1$	Cd	3,1	$4d^{10}4s^2$
V	1,8	$3d^34s^2$	Ce	3,5	$4f^26s^2$
Mg	2,0	$3s^2$	K	3,8	$4s^1$
Ca	2,4	$4s^2$	Sr	9,7	$5s^2$
Ag	2,6	$4d^{10}s^1$	Zn	10,3	$3d^{10}4s^2$
Sb	2,8	$5s^25p^3$			

Таблица 48

Элементы-акцепторы относительно кремния

Элемент	Энтропия, *кал*/°К	Электронное строение	Элемент	Энтропия, *кал*/°К	Электронное строение
Si	1,1	$3s^23p^2$	Os	—	$5d^66s^2$
B	0,42	$2s^22p^1$	In	10,3	$5s^2p^2$
S	1,3	$3s^23p^4$	Cs	10,5	$6s^1$
Ni	1,8	$3d^34s^2$	Nb	—	$4d^45s^1$
P	—	$3s^23p^3$	Hf	—	$5d^26s^2$
Se	2,5	$4s^24p^1$	Ta	—	$5d^36s^2$
Fe	—	$5s^25p^4$	Bi	—	$6s^26p^3$
Pt	—	$5s^96p^1$	Gd	—	$4f^75d^16s^2$
Ir	—	$5d^76s^2$	Tb	—	$4f^96s^2$
I (тв.)	—	$5d^25p^5$			

первичного кремния; фосфор, напротив, измельчает первичный кремний, но инертен по отношению к кремнию в эвтектике. Сера слабее действует на эвтектику (α+ +Si), чем на первичный кремний. Цинк вообще не влияет на характер кристаллизации кремния в силуминах.

Если сравнить величины энтропий этих элементов, то

у натрия, фосфора, серы и ряда других, в большей или меньшей степени положительно влияющих элементов, энтропия примерно в два раза больше, чем у элементов, составляющих сплав системы Al—Si. В случае больших значений модифицирующий эффект отсутствует либо слабо выражен. Иначе говоря, введение цинка и ему подобных уменьшает свободную энергию F системы, способствует наступлению равновесия при состоянии, более близком к жидкому, т. е. вызывает образование более крупнозернистой структуры.

Если принять, что модифицирование сводится к электронному обмену между атомами модификатора и элементов сплава, то можно предположить, что при модифицировании эвтектических силуминов натрием происходит передача валентных электронов натрия атомам алюминия с образованием ими sp^3-конфигураций и созданием групп из атомов алюминия, натрия и кремния с повышенным статистическим весом стабильной конфигурации, которые служат центрами кристаллизации.

По иному следует представить модифицирование доэвтектических силуминов серой. Сера, атом которой имеет конфигурацию s^2p^4, стремится к захвату электронов с достройкой до конфигурации s^2p^6. Эта достройка происходит за счет валентных электронов алюминия, а также недолокализованных электронов атомов кремния, в результате чего происходит значительное повышение статистического веса всех трех компонентов системы.

Модифицирующее действие бериллия может быть с этих позиций объяснено свойством атомов бериллия за счет одноэлектронного перехода приобретать sp-конфигурацию ($s^2 \rightleftarrows sp$), стремящуюся далее к достройке до энергетически более устойчивых конфигураций sp^2 и sp^3.

Очевидно, модификаторы-акцепторы по отношению к кремнию являются универсальными для всех силуминов. Наиболее эффективными модификаторами для заэвтектических силуминов являются сильные акцепторы, к которым относятся сера, фосфор, бериллий и др. Щелочные металлы — доноры относительно алюминия, поэтому они являются хорошими модификаторами доэвтектических и эвтектических силуминов, не являясь при этом модификаторами первичного кремния, что также подтверждает наличие донорных свойств у первичного кремния.

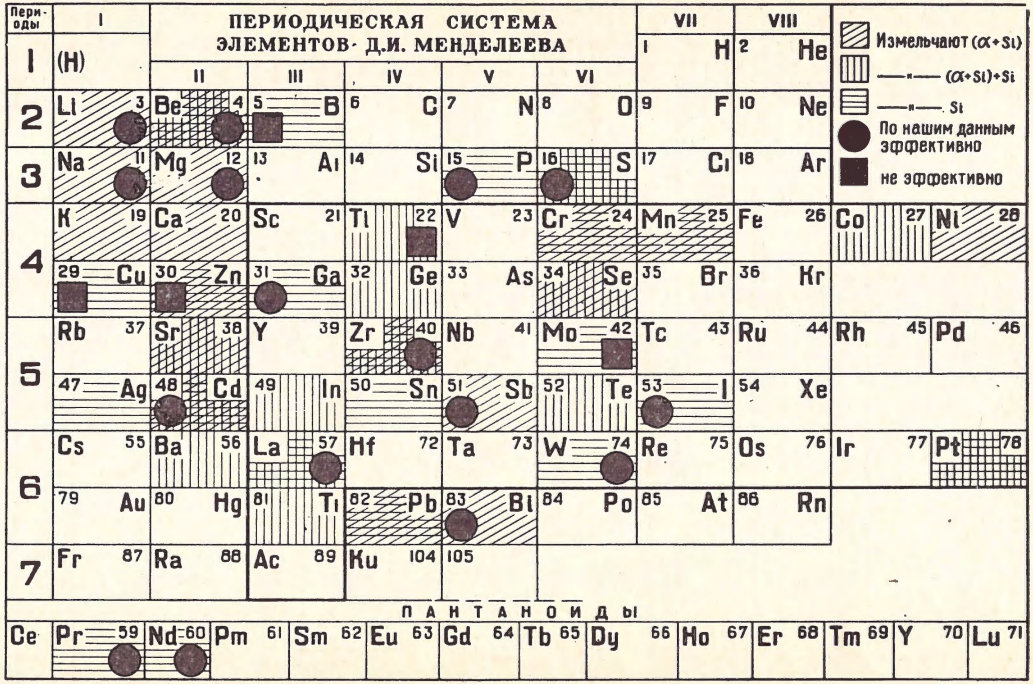

Рис. 22. Схема эффективности действия модификаторов

Полученные данные в общем подтверждают это предположение. Пока неясным остается модифицирующее действие переходных металлов IV—VI групп периодической системы: Zr, La, Pr, W и др., которые, являясь сильными донорами относительно алюминия, тем не менее оказывают модифицирующее действие и на первичный кремний в заэвтектических силуминах, причем модифицирующий эффект значительно слабее, чем у элементов-акцепторов.

Таким образом, исследование практически всех доступных элементов (рис. 22), которые можно использовать в качестве модификаторов, показало, что даже при комбинированном химическом модифицировании нельзя достигнуть оптимальных результатов. Поэтому необходимо сочетать «химическое» модифицирование с регулированием температурного режима с целью создания наилучших условий кристаллизации.

Необходимо стремиться к переходу сплава из жидкого в твердое состояние при наибольшем значении свободной энергии системы, а для этого при выборе модификаторов использовать элементы с оптимальными физико-химическими свойствами и снижать значение абсолютной температуры при затвердевании.

VIII ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОВЕДЕНИЕ ПЛАВКИ

Образование расплавов из двух или нескольких металлов происходит в результате диффузионнообменных процессов, под действием высоких температур в плавильных печах.

Для обеспечения соответствия химического состава приготовляемых сплавов расчетным данным необходимо соблюдать определенную последовательность загрузки в печь шихтовых материалов. П. И. Баранов дает некоторые общие правила для всех алюминиевых сплавов.

1. При проведении плавки на свежих чушковых металлах и лигатурах в первую очередь загружают (целиком или по частям) алюминий, а затем загружают лигатуры.

2. В том случае, если плавка ведется на предварительном чушковом сплаве или на чушковом силумине, в первую очередь загружают и расплавляют чушковые сплавы, а затем подшихтовывают сплав необходимым количеством алюминия и лигатур.

3. Сильно угорающие элементы, как, например, магний и цинк, вводят в сплав в последнюю очередь.

4. В том случае, если шихта состоит из отходов и чушковых металлов, очередность загрузки определяется количеством составных частей шихты; в первую очередь загружают и расплавляют наибольшую часть шихты.

5. Если емкость печи и габариты шихты позволяют загружать различные ее части одновременно, то вместе загружают те ее части, которые имеют близкую температуру плавления, например силумин, отходы, чушковый алюминий.

6. Отходы перед употреблением в шихте подвергают поверхностной очистке.

7. Стружку употребляют в шихту только после предварительной переплавки, рафинирования и разливки в чушки.

Рекомендуемый порядок загрузки, кроме уменьшения угара различных элементов, приводит также к ускорению плавки и снижению температуры, при которой она ведется, что обеспечивает повышение чистоты расплава, а следовательно, и литья от неметаллических включений. При выборе шихты необходимо учитывать, что в разных сплавах допустимо различное содержание примесей.

В качестве примеров ниже приведены рекомендации по приготовлению лигатур, а также некоторых первичных сплавов. Для приготовления легких сплавов используют отходы производства (крупногабаритные и переплав стружки), чушковые металлы и лигатуры.

В виде лигатур вводят такие тугоплавкие компоненты, как медь, марганец, кремний, титан, хром, никель, бериллий, лантан, цирконий и др. [32].

Лигатуры

Лигатуры представляют собой сплавы алюминия с высоким содержанием легирующих элементов. Лигатуры, применяемые для приготовления легких сплавов, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) иметь низкую температуру плавления;
2) быть однородными по химическому составу;
3) содержать возможно большее количество легирующих компонентов;
4) быть достаточно хрупкими для удобства размельчения при шихтовке.

В зависимости от масштаба производства лигатуры изготавливают в тигельных или отражательных печах. В литейных цехах малой мощности лигатуры приготовляют в тиглях, в цехах заготовительного литья их готовят в отражательных печах. Объем плавок в первом случае колеблется от 50 до 250—300 *кг*, во втором — от 6 до 10 *т*.

Наиболее широко применяют двойные лигатуры — алюминиевомедную, алюминиевомарганцевую, алюминиевокремниевую, алюминиевотитановую, алюминиевоникелевую, алюминиевоциркониевую и др., а также тройные — алюминиевомагниевомарганцевую, алюминиевомедноникелевую и др. и четверную — алюминиевомедномарганцевотитановую.

В качестве шихты при приготовлении лигатур применяют медь не ниже марки М2, марганец не ниже марки Мр4, хром — не ниже марки Х2, никель — не ниже Н3, кремний — не ниже Кр2. При приготовлении алюминиевотитановой лигатуры применяют стружку сплава ВТ1.

Большинство алюминиевых лигатур готовят на основе алюминия марок А, А5 и А0 с использованием сухой и чистой стружки, получаемой в литейном цехе. При приготовлении циркониевых лигатур с алюминием применяют соли: фторцирконат калия или сплав солей, состоящий из 66% фторцирконата калия, 26% хлористого лития и 8% фтористого кальция.

Алюминиевокремниевая лигатура

Алюминиевокремниевая лигатура содержит обычно 18—25% Si (и редко 33%). В расплавленный и подогретый до 850—900° С алюминий небольшими порциями в виде кусков величиной с грецкий орех вводят кремний. Кремний хорошо растворяется в алюминии только в том случае, если он не покрывается окисной пленкой. Ввиду того что кремний обладает меньшей плотностью, чем алюминий, куски его всплывают на поверхность ванны и быстро окисляются. Для предотвращения окисления кремний рекомендуется вводить завернутым в алюми-

ниевую фольгу или в колокольчике. По растворении введенной порции кремния расплав быстро перемешивают и вводят следующую порцию. После растворения всего кремния лигатуру рафинируют и разливают в изложницы. Температура разливки 700—800° С.

Алюминиевокремниевая лигатура имеет серовато-матовый оттенок, несколько напоминающий цвет металлического кремния.

Алюминиевомедная лигатура

Алюминиевомедная лигатура содержит 33 или 50% Cu. Наиболее часто готовят лигатуру с 50% Cu. Эта лигатура обладает невысокой температурой плавления (575° С), однородна по химическому составу и в достаточной мере хрупка. Кроме того, такая лигатура облегчает расчет шихты.

Приготовление алюминиевомедной лигатуры — достаточно простой процесс, обеспечивающий хорошее ее качество. В печь загружают навеску алюминия. По расплавлении алюминия и доведении его температуры до 800—850° С вводят медь. Медь применяют марок М0, М1 и М2. После этого расплав тщательно перемешивают. После растворения всей меди расплав охлаждают до температуры 700° С и рафинируют, удаляют с поверхности шлак и при температуре 700—800° С разливают в изложницы.

Алюминиевомедную лигатуру получают и другим способом. Пластинки меди размером 100×100 *мм* после подогрева до 400—600° С вводят небольшими порциями в расплавленный и перегретый до температуры 700—750° С алюминий. При введении меди расплав перемешивают. После расплавления последней порции меди расплав перемешивают, снимают шлак и разливают в изложницы.

Алюминиевомедная лигатура в изломе характеризуется мелкокристаллическим строением и серебристо-белым цветом с ярко выраженным металлическим блеском.

Алюминиевомарганцевая лигатура и лигатура алюминий — марганец — магний

Алюминиевомарганцевая лигатура содержит обычно 8—12% Mn. Температура плавления такой лигатуры

около 780—800° С. Лигатура с содержанием более 12% Mn обладает слишком высокой температурой плавления, поэтому применять ее не рекомендуется.

Алюминиевомарганцевую лигатуру приготовляют путем растворения размельченного марганца (в виде кусков величиной 15—20 *мм*) в расплавленном и перегретом до 1000—1100° С алюминии. Марганец вводят небольшими порциями подогретым до 400—600° С. При введении очередной порции марганца расплав тщательно размешивают графитовой или титановой мешалкой. После растворения всего марганца лигатуру рафинируют и разливают в изложницы. Чтобы облегчить размельчение недостаточно хрупкой лигатуры и уменьшить ликвацию марганца, лигатуру при температуре 900—1000° С разливают в плиты толщиной не более 15—20 *мм*.

Тройная алюминиевомарганцевомагниевая лигатура получается путем добавки магния к расплаву двойной алюминиевомарганцевой лигатуры после ее рафинирования. При нахождении тигля в горне вводят половину взвешенного магния. Вторую порцию магния вводят после выемки тигля из горна перед разливкой лигатуры по изложницам.

Алюминиевоникелевая лигатура и лигатура алюминий — медь — никель

Алюминиевоникелевая лигатура с содержанием 10—20% Ni химически достаточно однородна и сравнительно легкоплавка. Алюминиевоникелевую лигатуру приготовляют путем растворения никеля в перегретом до 850—950° С алюминии. Никель в виде пластин размером 100×100 *мм*, предварительно подогретых до 400—600° С, вводят небольшими порциями при тщательном размешивании расплава. По растворении всего никеля расплав рафинируют, с поверхности удаляют шлак, после чего разливают при температуре 800—900° С.

Алюминиевоникелевая лигатура в изломе серовато-белого цвета.

Тройную алюминиевомедноникелевую лигатуру получают следующим образом. Сначала расплавляют медь, в нее вводят небольшую порцию алюминия ($^1/_6$—$^1/_8$ расчетного количества), затем при температуре 1100—1150° С в несколько приемов вводят предварительно подогретый никель, тщательно размешивая расплав. После растворения всего никеля вводят остальной алюми-

ний, также предварительно подогретый. После удаления шлака готовую лигатуру разливают по изложницам.

Тройная лигатура содержит обычно 20—25% Ni, 30—40% Cu, остальное алюминий.

Алюминиевожелезная лигатура

Алюминиевожелезная лигатура обычно содержит 8—10% Fe. Ее приготавливают так же, как и алюминиевомарганцевую или алюминиевоникелевую лигатуры. В перегретом до 900—1000° С алюминии порциями растворяют железо, которое вводят в виде кусков величиной 15—20 *мм*, предварительно подогретых до 400—600° С. Расплав необходимо тщательно перемешивать, так как железо в количествах больше 6—8% медленно растворяется в расплаве и сильно ликвирует. Перемешивать лучше деревянными гребками. Эту лигатуру рекомендуется разливать при температуре 900—1000° С в плитки толщиной не более 20 *мм*.

Алюминиевобериллиевая лигатура

Алюминиевобериллиевая лигатура содержит 2—4% Be. Эту лигатуру можно готовить в вакуумных и индукционных высокочастотных печах с применением графитового тигля.

При приготовлении алюминиевобериллиевой лигатуры необходимо пользоваться «Временной инструкцией по технике безопасности и промсанитарии при приготовлении лигатуры алюминий — бериллий с содержанием бериллия 2—4%». В соответствии с этой инструкцией, печь для приготовления лигатуры должна находиться в укрытии, обеспеченном местной вытяжной вентиляцией. Загрузочное отверстие печи снабжено рукавом из асбестовой ткани. Вентиляционная система должна обеспечивать двухступенчатую очистку удаляемого воздуха: на первой ступени используются фильтры с резиновой или мраморной крошкой, стекловатой, алюминиевой промасленной стружкой или решетчатые фильтры, на второй ступени — фильтры из аналитической ткани Петрянова. Скорость движения воздуха — не менее 1 *м/сек*.

Для получения лигатуры бериллий вводят в расплавленный и перегретый до температуры 1000° С алюминий небольшими порциями при тщательном перемешивании расплава.

Плавку ведут под флюсом, состоящим из 65% хлори-

стого бария и 35% фтористого бария, или из 90% хлористого бария и 10% хлористого калия.

При температуре 750—800° С расплав рафинируют обезвоженным хлористым цинком или хлористым марганцем в количестве до 0,2% от массы шихты. После тщательного перемешивания и удаления шлака лигатуру при температуре 750—800° С разливают по изложницам. Иногда делают тройную алюминиевобериллиевомагниевую лигатуру. В этом случае к двойной алюминиевобериллиевой лигатуре добавляют магний.

Алюминиевотитановая лигатура

Алюминиевотитановая лигатура чаще всего содержит 2—3% Ti. Получение лигатур, богатых титаном, и употребление их весьма затруднительно, так как температуры плавления алюминиевотитановых сплавов очень высоки. Так, например, температура плавления алюминиевого сплава с 5% Ti равна 1000° С. Для приготовления лигатуры применяют алюминий марок А7, А6 и А5, а также сплав АД1.

Так как добавка титана в алюминиевые сплавы обычно не превышает 0,1—0,2%, то практически удобной для употребления является лигатура, содержащая около 2% Ti. Титан либо сплав ВТ1 в виде небольших кусков диаметром 5 *мм* или пластин размером 100×100 *мм* или в виде стружки в подогретом до 400—500° С состоянии небольшими порциями вводят в расплавленный и перегретый до 1100—1200° С алюминий при перемешивании титановыми или графитовыми мешалками. По окончании введения титана расплав перемешивают, снимают шлак и лигатуру разливают по изложницам. Температура разливки 950—1050° С.

Хорошо приготовленная алюминиевотитановая лигатура в изломе имеет мелкозернистое строение с ярко выраженным металлическим блеском и равномерно распределенными вкраплениями титана золотистого цвета.

Тройную алюминиевотитаномагниевую лигатуру получают путем добавки магния к двойной лигатуре после ее рафинирования.

Алюминиевоциркониевая лигатура

Алюминиевоциркониевая лигатура содержит около 1,5% Zr. Для ее приготовления используют алюминий марок А7 и А6. Алюминиевоциркониевая лигатура может быть получена путем введения в расплавленный и

перегретый до 1100—1200° С алюминий фторцирконата калия или при температуре 850—900° С сплава солей, состоящего из 66% фторцирконата калия, 26% хлористого лития и 8% фтористого кальция. На 100 вес. ч. алюминия берут 20 вес. ч. фторцирконата калия и 20 вес. ч. криолита. Солевую смесь замешивают порциями по 1,5—2 *кг*. После введения последней порции солевой смеси расплав перегревают до 1000—1100° С и, удалив шлак и флюс, разливают в изложницы, подогретые до 200—250° С.

Четверная лигатура

Четверная лигатура алюминий — медь — марганец — титан содержит обычно около 30% Cu, 5% Mn, 2% Ti. Для этой лигатуры применяют медь марки М0. После расплавления чушкового алюминия и доведения температуры расплава до 800—1000° С вводят медь, затем при 1100—1200° С титановую стружку небольшими порциями. Последним при 1000—1100° С вводят марганец. Разливать четверную лигатуру по изложницам рекомендуется при температуре 1000—1100° С.

Алюминиевохромовая лигатура

Алюминиевохромовая лигатура содержит обычно около 3% Cr. Для ее приготовления применяют алюминий марок А3 и А0, сплав АД1 и хром марок Х0, Х1 и Х2. Хром вводят в расплавленный и перегретый до 1000—1100° С алюминий. Разливают эту лигатуру по изложницам при температуре 850—950° С.

Сплавы

Сплав АЛ2

Алюминиевокремниевые сплавы обычно готовят на основе чушкового силумина, содержащего 10,5—13,5% Si. В отсутствие силумина кремний вводят в алюминий в виде алюминиевокремниевой лигатуры. Сплав АЛ2 по химическому составу отвечает чушковому силумину. Допускается силумин марок Сил1 или Сил2. При наличии указанного силумина приготовление сплава АЛ2 сводится к подшихтовке его алюминием для установления содержания кремния в пределах 10—13%, к его расплавлению, нагреву до определенной температуры, рафинированию и модифицированию.

В случае приготовления сплава АЛ2 из чушкового алюминия и лигатуры Al—Si расчет шихты желательно вести на содержание 12% Si. В соответствии с допустимыми примесями для приготовления сплава АЛ2 может быть использован чушковый алюминий марок А5 и А0.

При выплавке алюминиевокремниевой лигатуры употребляется кремний марок Кр1 и Кр2.

Плавка в тигельных печах с нефтяным подогревом производится следующим образом:

Плавка на чушковом силумине. В нагретый до темно-красного каления тигель загружают предварительно подогретые до 150—180° С чушки силумина и отходы сплава АЛ2. После расплавления всей шихты сплав перемешивают и снимают шлак. Расплав нагревают до 720—730° С и рафинируют. После рафинирования снимают шлак, доводят температуру расплава до 730—740° С и модифицируют.

Плавка на чушковом алюминии и лигатуре. В тигель вначале загружают чушковый алюминий и отходы сплава АЛ2. После их расплавления вводят лигатуру. Готовый сплав рафинируют и модифицируют, как в первом случае.

Плавка в пламенных отражательных и ванных электропечах проводится в следующем порядке.

Печь разогревают, затем на подину или форкамеру загружают часть чушкового алюминия и чушкового силумина. Одновременно загружают собственные отходы сплава АЛ2. После расплавления первой порции остальную часть шихты загружают в несколько приемов. Если для приготовления сплава используют не силумин, а лигатуру, то сначала загружают чушковый алюминий и отходы, а после их расплавления — лигатуру.

После расплавления всей шихты сплав перемешивают и нагревают до нужной температуры, рафинируют и модифицируют.

Последние операции производятся не в печах непосредственно, а в разливочных ковшах.

Сплав АЛ4

При составлении шихты для приготовления сплава АЛ4 следует учитывать влияние магния на его механические свойства. Обычно расчет шихты ведут на 9,0% Si, 0,25% Mg и 0,3% Mn. Однако если требуется повышенная твердость и прочность изделий, магний шихтуют по

верхнему пределу, а если требуется повысить относительное удлинение — по нижнему.

Ввиду повышенных требований к чистоте в шихту можно вводить только силумин не ниже марки Сил1 и алюминий марки А7. Кремний можно вводить и в виде лигатуры Al—Si. Магний вводят непосредственно, марганец — в виде лигатуры Al—Mn.

Обычно сначала расплавляют в печи силумин и алюминий. Затем в расплав вводят алюминиевомарганцевую лигатуру. Магний присаживают непосредственно перед рафинированием, причем температура расплава не должна превышать 680—700° С.

После рафинирования сплав модифицируют.

Сплав АЛ9

При расчете шихты на сплав АЛ9 также нужно учитывать влияние магния на механические свойства сплава. Обычно расчет ведут на 7% Si и 0,3% Mg, но, изменяя шихтовку по магнию в пределах, допустимых ГОСТом, можно повысить прочность (при более высоком содержании магния) или пластичность сплава (при низком содержании магния).

Для приготовления сплава АЛ9 применяют: алюминий марки А7, силумин марки Сил1, магний всех марок, а также в виде 10—12%-ной лигатуры. Силумин может быть заменен алюминиевокремниевой лигатурой. В первую очередь в печь загружают алюминий, силумин и отходы собственного производства. Перед рафинированием в расплав вводят магний или магниевую лигатуру. Температура расплава при этом во избежание выгорания магния не должна превышать 700° С. После рафинирования необходимо провести модифицирование.

Сплав АЛ7

В качестве исходных материалов применяют алюминий марки А5 и электролитическую медь всех марок.

Медь следует вводить в сплав в виде лигатуры Al—Cu. Расчет шихты ведут на 4,2% Cu. При литье в кокиль вводят до 2,5—3% Si в виде лигатуры Al—Si.

Порядок приготовления сплава АЛ7 следующий: в печь сначала загружают чушковый алюминий и отходы собственного производства, а затем, после расплавления этой части шихты, вводят алюминиевомедную лигатуру. Алюминиевокремниевую лигатуру вводят после спектрального экспресс-анализа на содержание меди, желе-

за и кремния в исходном сплаве. Сплав хорошо перемешивают, с поверхности ванны снимают шлак и расплав рафинируют от неметаллических включений.

Сплав АЛ19

Для обеспечения равномерности в свойствах и химическом составе необходимо готовить предварительный сплав. Для этого используют следующие материалы: алюминий марки А97, А95 или А7; лигатуру состава 50% Al+50% Cu (медь электролитическая марок М0, М1); лигатуру состава 90% Al+10% Mn (марганец марки Мр0); лигатуру состава 96% Al+4% Ti (титан марок ВТ1, ВТ5). Расчет шихты рекомендуется вести на 5% Cu, 0,8% Mn, 0,3% Ti, остальное алюминий.

При приготовлении предварительного сплава в печь загружают примерно половину навески алюминия и лигатур Al—Mn, Al—Ti. По мере расплавления загружают оставшийся алюминий и лигатуру Al—Cu. Расплав доводят до температуры 730—740° С, тщательно перемешивают и рафинируют хлором или хлористым марганцем. Затем с поверхности расплава снимают шлак и расплав разливают в изложницы. Из предварительного сплава (30—50%), отходов производства, а также лигатур и чушкового алюминия (если необходима подшихтовка) приготовляют рабочий сплав.

Сплав АЛ19 можно готовить в печах всех типов, применяемых для плавки алюминиевых сплавов. Однако предпочтительна плавка в электропечах сопротивления и особенно в индукционных.

Сплав АЛ3

Исходным материалом для получения сплава АЛ3 могут служить: алюминий всех марок, силумин марок Сил1, Сил2, лигатуры Al—Cu, Al—Mn и магний всех марок. Силумин можно заменить лигатурой Al—Si. Кроме отходов собственного производства, в шихту можно ввести вторичный сплав АЛ3В.

Порядок загрузки шихты зависит от ее состава. Если сплав готовят из чушковых металлов, то сначала расплавляют силумин и часть чушкового алюминия, затем вводят лигатуры и остальной алюминий, перед рафинированием и разливкой добавляют магний.

В том случае, когда в шихту введено большое количество чушкового вторичного сплава, сначала расплавляют его, а затем, после уточнения химического состава

по основным компонентам и примесям, в расплав вводят алюминий, силумин и необходимые лигатуры. После расплавления всей шихты сплав размешивают, нагревают до требуемой температуры, рафинируют и разливают в формы.

Сплав АЛ5

В качестве исходных материалов для приготовления сплава применяют алюминий А6 и А5, силумин Сил1 и Сил2, лигатуру Al—Cu и металлический магний. Силумин можно заменить алюминиевокремниевой лигатурой. Качественные отходы собственного производства можно применять для подшихтовки в неограниченном количестве.

Целесообразно соблюдать такую последовательность в загрузке шихтовых материалов: вначале крупные отходы собственного производства, затем силумин, чушковый алюминий и лигатуру Al—Cu. Магний вводят в последнюю очередь. После расплавления шихты сплав тщательно перемешивают, а по достижении требуемой температуры рафинируют. С поверхности рафинированного сплава снимают шлак, нагревают сплав до нужной температуры и разливают в формы.

Сплав АЛ6

Расчет шихты ведут на содержание 5,2% Si и 2,5% Cu. В качестве шихтовых материалов можно употреблять силумин Сил1 и Сил2, чушковый алюминий всех марок, алюминиевомедную лигатуру и отходы собственного производства.

После расплавления чушкового алюминия и отходов вводят силумин или алюминиевокремниевую лигатуру и лигатуру Al—Cu. Сплав перемешивают, рафинируют и после доведения до нужной температуры заливают в формы.

Сплав АЛ8

Процесс приготовления алюминиевомагниевых сплавов более сложен, чем сплавов других систем, вследствие высокой окисляемости магния. Присутствие в сплавах Al—Mg и Al—Mg—Si значительного количества магния вызывает необходимость применения защитных флюсов, а также введения бериллия. Кроме того, такие сплавы рекомендуется готовить только в электропечах во избежание насыщения их неметаллическими примесями.

В качестве флюса употребляют смесь из 60% кар-

наллита и 40% фтористого кальция. Расчет шихты сплава АЛ8 ведут на 9,8—10% Mg. В качестве исходных материалов применяют алюминий марок А95 и А7, магний всех марок. Бериллий и титан вводят в виде лигатур Al—Be и Al—Ti.

Сплав АЛ8 приготавливают в две стадии: сначала готовят чушковый предварительный сплав, затем рабочий сплав. Детали отливают из рабочего сплава. Такой порядок приготовления обеспечивает большую точность сплава по химическому составу и примесям, а следовательно, и более высокое качество литья.

При приготовлении предварительного сплава вначале расплавляют чистый алюминий; после доведения температуры металла до 700° С с поверхности жидкой ванны снимают шлак и ее покрывают слоем флюса в количестве 2% от массы шихты. При соприкосновении с расплавом флюс переходит в жидкое состояние. Если в состав шихты вводят лигатуры Al—Be и Al—Ti, то плавку можно вести без покровного флюса.

После расплавления алюминия и лигатур сплав перемешивают и добавляют чушковый магний. Сплав еще раз осторожно перемешивают и разливают в подогретые чугунные изложницы. Чушки сплава АЛ8 должны иметь светлую поверхность и чистый излом. Появление черного налета на поверхности чушек и темной окраски в изломе указывает на завышенную температуру плавки и разливки (свыше 680° С) или на недостаточную защиту расплава от окисления.

При приготовлении рабочего сплава расплавление чушек из сплава АЛ8, не содержащего бериллия и титана, ведут под флюсом. Флюс засыпают на чушки после загрузки их в печь и добавляют, как только обнажится поверхность расплава. Разливку производят ковшом или из тигля.

Сплав АЛ8 с бериллием и титаном переплавляют без флюса или под слоем флюса. Допускается вводить в шихту крупные отходы из сплава АЛ8 собственного производства после предварительной переплавки в чушки. Перед разливкой сплав рафинируют.

Сплав АЛ13

В качестве исходных материалов для приготовления сплава АЛ13 применяют алюминий марки А5, силумин марок Сил1 и Сил2, магний металлический. Марганец

вводят в виде алюминиевомарганцевой лигатуры. Силумин может быть заменен лигатурой Al—Si. Крупные отходы собственного производства, как, например, брак литья, литники, выпора, можно применять в неограниченном количестве. Мелкие отходы (стружка, сплески) необходимо предварительно переплавлять и подвергать химическому анализу. В печь сначала загружают отходы собственного производства, а после их расплавления — алюминий, силумин и лигатуру Al—Mn. Затем сплав перемешивают и при температуре 690—700° С добавляют магний. Приготовление сплава ведут под флюсом, состоящим из 60% карналлита и 40% плавикового шпата.

Флюс в количестве 2—3% засыпают в тигель одновременно с загрузкой шихты. После расплавления всех компонентов шихты и доведения сплава до нужной температуры его рафинируют.

Сплав АЛ21

Для получения сплава с более равномерным химическим составом рекомендуют готовить предварительный сплав. Расчет шихты необходимо вести на оптимальный состав, обеспечивающий наилучшие свойства: 5% Cu, 3% Ni, 1,1% Mg, 0,20% Mn, 0,15% Cr.

Порядок загрузки шихты при приготовлении рабочего сплава следующий: одновременно загружают чушковый предварительный сплав, отходы и, если нужно для подшихтовки, двойные лигатуры. При температуре 690—710° С сплав рафинируют. По окончании рафинирования удаляют шлак, сплав подогревают до нужной температуры и разливают в формы.

Сплав АЛ1

Для приготовления сплава АЛ1 можно использовать алюминий марки А0 и А5, магний чушковый и лигатуры Al—Cu и Al—Ni. Медь и никель можно вводить также в виде тройной лигатуры Al—Cu—Ni.

Плавку необходимо вести в электропечах. Допускается плавка в печах с газовым и нефтяным подогревом при условии надежной защиты расплава от взаимодействия с топливными газами.

Загрузку шихты производят в следующем порядке. Сначала плавят крупные отходы собственного производства, затем добавляют алюминий. После их расплавления вводят лигатуры Al—Cu и Al—Ni. Магний вводят

в последнюю очередь при температуре 680—700° С. Всю ванну тщательно перемешивают. Температуру расплава доводят до 720—730° С, затем его рафинируют и заливают в формы.

Сплав АЛ11

Для приготовления сплава АЛ11 могут быть использованы: силумин Сил1, Сил2, алюминий А6 или А5, магний всех марок, цинк чушковой, отходы собственного производства. Силумин можно заменить алюминиево-кремниевой лигатурой.

Плавку рекомендуется проводить в тигельных печах с нефтяным подогревом или в ванных электропечах. Допускается плавка в отражательных печах, обогреваемых мазутом или газом. При этом следует учесть, что окисление металла и насыщение сплава газами будут больше, чем при плавке в нефтяных тигельных или в ванных электрических печах.

Порядок загрузки шихты следующий: сначала загружают часть крупных отходов и чушкового алюминия. По их расплавлении добавляют лигатуры, затем загружают остальную шихту, кроме легкоплавких и сильно окисляющихся металлов (цинк, магний). Последние вводят в ванну перед модифицированием. По достижении требуемой температуры расплава металл перемешивают и подвергают рафинированию и модифицированию, а затем разливают по формам.

Сплав АЛ24

Для приготовления сплава должны быть использованы следующие материалы: алюминий чушковый марок А7, А6 и А5, цинк электролитический марок Ц0, Ц1, Ц2, магний всех марок, марганец марки Мр1 в виде лигатуры Al—Mn (5—10% Mn), титан в виде лигатуры Al—Ti (3,5—5% Ti), допускается использование крупных отходов собственного производства в количестве до 70%.

Сплав предпочтительнее готовить в электропечах, но можно использовать газовые и нефтяные печи типа «Колеман».

Порядок приготовления сплава следующий: сначала загружают крупные отходы, алюминий и лигатуры. Магний и цинк вводят после расплавления всей шихты при температуре 690—700° С. Перед введением этих металлов на поверхность расплава насыпают слой флюса из

60% карналлита и 40% фтористого кальция. Затем флюс снимают и при температуре 730—740° С рафинируют хлористым марганцем (в количестве 0,1—0,15% от массы шихты). Снимают шлак и на зеркало металла засыпают фторцирконат калия K_2ZrF_6 в количестве 1,0—1,5% от массы плавки.

При температуре 760—770° С производят «рубку» соли в течение 5—7 *мин*. После достижения необходимой для литья температуры шлак снимают и сплав разливают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов А. Ф. В сб. «Легкие сплавы». Изд-во АН СССР, 1958, с. 17.
2. Фарбман С. А. и Колобнев И. Ф. Индукционные печи для плавки металлов и сплавов. Металлургиздат, 1958.
3. Михайленко А. Я., Крапухин В. В. Печи цветной металлургии. Металлургиздат, 1959.
4. Ловчиков В. С. Оборудование для плавки и разливки алюминиевых сплавов и технология плавки. Профиздат, 1965.
5. Альтман М. Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. Изд-во «Металлургия», 1965.
6. Радин А. Я. В сб. «Гидродинамика расплавленных металлов». Изд-во АН СССР, 1958, с. 140.
7. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. Металлургиздат, 1954.
8. Спасский А. Г. и Ловцов Д. П. Сб. Минцветметзолото, XXV, 1956, с. 36.
9. Альтман М. Б. Изготовление алюминиевых сплавов повышенной чистоты. ИТЭИН, 1957.
10. Сб. «Плавка и литье цветных металлов и сплавов» под ред. А. Дж. Мерфи. Металлургиздат, 1959, с. 73.
11. Колобнев И. Ф. и Альтман М. Б. Газы в алюминиевых сплавах. Оборонгиз, 1947.
12. Пирогов А. А. и Ракина В. П. Цветные металлы, 1957, № 7, с. 3.
13. Рутман М. М. и др. Технология легких сплавов, 1968, № 2, с. 11.
14. Вargин С. В. В сб. «Вопросы теории и практики литейного производства». Машгиз, 1956, с. 144.
15. Коротков В. Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов. Машгиз, 1963.
16. Еникеев Г. С. В сб. «Вопросы теории и практики литейного производства». Машгиз, 1956, с. 37.
17. Беляев А. И. и Жемчужина Е. А. Поверхностные явления в металлургических процессах. Металлургиздат, 1952.

18. Беляев А. И. и др. Физическая химия расплавленных солей. Металлургиздат, 1956.
19. Альтман М. Б. и др. Универсальный флюс для модифицирования и рафинирования алюминиевокремниевых сплавов. ИТЭИН, 1957.
20. Альтман М. Б. и др. В сб. «Литейные алюминиевые сплавы». Оборонгиз, 1961, с. 83.
21. Альтман М. Б. и др. Изв. АН СССР, ОТН, 1959, № 3, с. 11.
22. Спасский А. Г. и Ловцов Д. П. Литейное производство, 1956, № 10, с. 16.
23. Коротков В. Г. Литейное производство, 1956, № 12, с. 8.
24. Альтман М. Б. и др. Рафинирование алюминиевых сплавов в вакууме. Изд-во «Металлургия», 1970.
25. Эскин Г. И., Слотин В. И., Кацман С. Ш. Точное литье деталей авиационных агрегатов из алюминиевых сплавов. Изд-во «Машиностроение», 1967.
26. Курдюмов А. В., Пикунов М. В., Бахтиаров Р. А. Плавка и затвердевание сплавов цветных металлов. Изд-во «Металлургия», 1968.
27. Альтман М. Б. и др. Литейное производство, 1969, № 6, с. 11.
28. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. Изд-во «Металлургия», 1964.
29. Мелихов Л. К. и Самсонов Г. В. Цветные металлы, 1964, № 8, с. 38.
30. Сб. «Модифицирование силуминов». Изд. АН УССР, 1970.
31. Альтман М. Б. и др. В сб. «Структура и свойства легких сплавов». Изд-во «Наука», 1971, с. 105.
32. Альтман М. Б., Лебедев А. А., Чухров М. В. Плавка и литье легких сплавов. Изд-во «Металлургия», 1969.

40 коп.

13
сп/з 6/9